UNIVERSITE DE DIJON

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DE BIOLOGIE APPLIQUEE

A LA NUTRITION ET A L'ALIMENTATION

Thèse d'Université

Présentée à la faculté des Sciences de la Vie

pour obtenir le titre de Docteur de l'Université de DIJON

ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DE LYOPHILISATION SUR LE COMPORTEMENT RHEOLOGIQUE DU JAUNE D'OEUF

par

Madeleine CHAPON-FAURE

soutenue le 29 janvier 1976 devant la commission d'examen

- Mademoiselle Denise SIMATOS
- Monsieur Christian BARON
- Monsieur Jean BEZARD

ooOoo

UNIVERSITE DE DIJON

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DE BIOLOGIE APPLIQUEE
A LA NUTRITION ET A L'ALIMENTATION

Thèse d'Université

Présentée à la Faculté des Sciences de la Vie

pour obtenir le titre de Docteur de l'Université de DIJON

ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DE LYOPHILISATION SUR LE COMPORTEMENT RHEOLOGIQUE DU JAUNE D'OEUF

par

Madeleine CHAPON-FAURE

soutenue le 29 janvier 1972 devant la composition d'examen

— Mademoiselle Denise SINAÏSKI
— Monsieur Christian BARON
— Monsieur Jean BEZARD

Jetons

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546819_0003

UNIVERSITE DE DIJON

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DE BIOLOGIE APPLIQUEE

A LA NUTRITION ET A L'ALIMENTATION

Thèse d'Université

Présentée à la faculté des Sciences de la Vie

pour obtenir le titre de Docteur de l'Université de DIJON

ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DE LYOPHILISATION SUR LE COMPORTEMENT RHEOLOGIQUE DU JAUNE D'OEUF

par

Madeleine CHAPON-FAURE

soutenue le 29 janvier 1976 devant la commission d'examen

- Mademoiselle Denise SIMATOS
- Monsieur Christian BARON
- Monsieur Jean BEZARD

ooOoo

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Ce travail a été effectué sous la direction de Mademoiselle Denise SIMATOS, professeur à l'Ecole Nationale Supérieure de Biologie Appliquée à la Nutrition et à l'Alimentation de Dijon, au Laboratoire de Biologie Physico-Chimique.

Je tiens à remercier :

- Mademoiselle Denise SIMATOS qui a favorisé mon accès à la recherche et qui a dirigé ce travail,

- Monsieur le Professeur Christian BARON, directeur du Laboratoire de Biochimie de la Faculté des Sciences de Dijon, qui me fait l'honneur d'accepter la présidence de ce jury,

- Monsieur le Professeur Jean BEZARD, directeur du Laboratoire de Physiologie Animale qui a accepté de juger ce travail,

- Monsieur François SAUVAGEOT pour l'intérêt constant qu'il a pris à l'élaboration de ce travail,

- Tous ceux qui m'ont prodigué leurs encouragements.

SOMMAIRE

Page

INTRODUCTION 1

PREMIERE PARTIE - LA MATIERE PREMIERE 5

1.1. PREPARATION 5
1.2. COMPOSITION CHIMIQUE 5
1.3. STRUCTURE 6

DEUXIEME PARTIE - COMPORTEMENT RHEOLOGIQUE 8

2.1. PRINCIPE 8

A - Comportement newtonien
B - Comportement non-newtonien

2.2. APPAREILLAGE 9
2.3. MODE OPERATOIRE ET CALCULS 11
2.4. COMPORTEMENT RHEOLOGIQUE DU JAUNE D'OEUF FRAIS 11
2.5. COMPORTEMENT RHEOLOGIQUE DU JAUNE LYOPHILISE 13

A - Technique de réhydratation
B - Comportement rhéologique du jaune réhydraté
C - Effet de la teneur en matière sèche

2.6. COMPORTEMENT RHEOLOGIQUE DU JAUNE CONGELE ET DECONGELE 17
2.7. CONCLUSION 18

Pa

TROISIEME PARTIE - EFFET DE LA TEMPERATURE DE SUBLIMATION

SUR LE COMPORTEMENT RHEOLOGIQUE 1

3.1. TECHNIQUE DE LYOPHILISATION 1

A - Congélation
B - Lyophilisation

3.2. RESULTATS EXPERIMENTAUX 2

A - Conditions de lyophilisation
B - Viscosité du jaune d'oeuf lyophilisé réhydraté

3.3. CONCLUSION 2

QUATRIEME PARTIE - EFFET DE LA CONGELATION, DE LA DECONGELATION

ET DU STOCKAGE A L'ETAT CONGELE 30

4.1. ETUDE DES EFFETS PROPRES AUX DIFFERENTES ETAPES DU PROTOCOLE DE LYOPHILISATION A TEMPERATURE INFERIEURE A 0°C 31

A - La congélation et la décongélation
B - Stockage à - 35°C
C - Le stockage à différentes températures et à différents temps dans les mêmes conditions que la lyophilisation 35

4.2. DISCUSSION 38

A - Les effets de la congélation
B - Les effets de la lyophilisation

4.3. CONCLUSION 41

CINQUIEME PARTIE - ETUDE DE L'ETAT PHYSIQUE DU JAUNE D'OEUF

A BASSE TEMPERATURE 42

5.1. L'ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE 42

A - L'appareillage
B - Protocole

5.2. A. T. D. DU JAUNE D'OEUF 49

Page

5.3. ANALYSE QUANTITATIVE DE L'EAU PAR A. T. D. 53

A - A. T. D. de jaune d'oeuf à différentes teneurs en eau

B - A. T. D. de jaune d'oeuf dilué à 50 % - Détermination de la quantité d'eau libre à différentes températures

5.4. CONCLUSION 58

CONCLUSION GENERALE 59

BIBLIOGRAPHIE

INTRODUCTION

La lyophilisation ou cryodessiccation est une technique de déshydratation de produits congelés. Découverte en 1906 par deux français, BORDAS et d'ARSONAL, puis en 1909 par un américain SHACKELL, la lyophilisation apparaît dans le vocabulaire en 1939 seulement avec REICHEL, MASUCCI et BOYER. La première installation en industrie pharmaceutique, destinée à la conservation du plasma sanguin, date de 1939 et en industrie alimentaire, de 1959.

La lyophilisation est une technique réputée maintenir les qualités originelles du produit. Il est vrai que, comparée aux autres techniques de déshydratation, la forme des solides secs est conservée dans d'excellentes conditions : en effet, l'eau immobilisée sous forme de glace ne peut migrer à l'intérieur du produit de sorte qu'un front de sublimation se déplace progressivement dans l'épaisseur du produit ; dans des techniques classiques, l'évaporation se réalise en surface, d'où une migration d'eau accompagnée de phénomènes d'altération. Pour les autres composantes de la qualité (couleur, flaveur ...) les travaux sont encore trop partiels pour qu'une conclusion définitive puisse être avancée.

Les recherches récentes ont souligné l'effet de deux paramètres:la vitesse de congélation et les propriétés du produit initial.Ains

une congélation lente, comparée à une congélation rapide, entraîne une augmentation de la taille des cristaux d'où : une vitesse de dessiccation plus élevée, une réhydratation plus facile et plus complète (souvent), une meilleure rétention des arômes et de la couleur, mais aussi une modification (parfois) plus importante de la structure de l'échantillon et une plus grande hétérogénéité de la matière sèche au sein de l'échantillon. On trouvera une revue de ces phénomènes dans SIMATOS (1974 - pages 62 à 68) et SAUVAGEOT (1974 - pages 244-247).

De même les propriétés du produit initial ont une importance considérable. Des expériences faites sur des sucres à même concentration permettent d'observer que le saccharose se lyophilise mieux que le glucose qui lui même se lyophilise mieux que le fructose (MOREIRA - 1975). MEDAS (1973) montre que l'aptitude à la réhydratation (déterminée au moyen du rapport de réhydratation) de framboises entières s'explique par deux paramètres : la quantité de sucres et la quantité d'acide citrique. (Une étude bibliographique plus détaillée peut être trouvée dans SAUVAGEOT - 1974 - pages 215-228) : l'effet du substrat est bien connu de l'industrie pharmaceutique qui, pour la lyophilisation des systèmes biologiques, ajoute des substances protectrices (BLOND - 1974 - pages 349-370).

En revanche, pour paradoxal que cela puisse paraître, les effets de la température de sublimation n'ont pas été l'objet de nombreuses études. Sans doute, certains accidents sont évidents et ne demandent pas d'expérimentation. Ainsi, la dessiccation à des températures trop élevées conduit à l'affaissement de l'échantillon, à l'apparition de bulles, et, pour un jus de fruits, à l'obtention d'un produit collant imparfaitement sec. Sur la viande de porc, BEKE (1967) trouve une relation entre la vitesse de retrait du front de sublimation - liée à la température de sublimation - et l'intensité de la contraction.

L'effet de la température de sublimation sur la rétention des arômes a été partiellement exploré. Ainsi SAUGAGEOT et al. (1969) sur des jus d'orange et de framboise, VOILLEY et al.(1971) et THIJSSEN (1975) sur des solutions modèles comportant des alcools, FLINK et KAREL (1970) sur des solutions sucrées enrichies en alcools et acétone, FLINK (1973) sur du café observent que la rétention des arômes diminue quand la température de sublimation augmente, tout au moins lorsque la dessiccation est réalisée avec une fusion partielle.

La variation de la couleur avec la température de sublimation a été étudiée par FLINK (1973). La couleur foncée du café appréciée par le consommateur est obtenue non seulement par une congélation lente,

mais aussi par une légère fusion (obtenue par une augmentation de la pression dans l'enceinte de séchage). La même observation était à l'origine du brevet déposé par JOHNSON et al.(1964) qui avançaient qu'un café lyophilisé foncé s'obtient par une augmentation de la pression dans la chambre de dessiccation lorsque la teneur en eau était voisine de 20 %.

Les données chiffrées concernant l'influence de la température de sublimation sur les modifications structurales sont extrêmement rares. Les études de modification sont indirectes : ainsi l'effet de la température de sublimation est appréciée à l'aide du paramètre "survie" dans le cas de la lyophilisation de microorganismes (BLOND - 1974 - pages 378-383). Sur des suspensions de salmonelles dans une solution physiologique, KITTNAR et al.(1965) établissent une relation directe entre le taux de survie et la température de sublimation. De plus ces auteurs établissent une corrélation entre la température de lyophilisation et le taux de réhydratation d'un sérum antitoxique de cheval.

Bien que les études sur l'effet de la température de sublimation soient encore limitées, la déshydratation sans fusion du produit a toujours été posée comme une règle absolue. Et, par le passé, des recherches ont été conduites pour mettre au point un système permettant de satisfaire cette règle. On signalera notamment le dispositif de contrôle de REY (1959) fondé sur les variations de la résistivité du produit en fonction de la température: la résistivité électrique diminue quand la température diminue.

Nous avons cherché à combler , très partiellement certes, cette lacune en utilisant comme matériau d'étude le jaune d'oeuf de poule : le jaune est en effet connu pour sa susceptibilité aux modifications structurales. Depuis une trentaine d'années, le jaune est commercialisé à l'état congelé pour la confection des glaces, des mayonnaises, des sauces à salades, des gâteaux. Pour éviter la transformation irréversible en gel du jaune décongelé, il est recommandé d'ajouter avant congélation du chlorure de sodium, du saccharose (FENNEMA - 1964),des dextrines (ZABIK - 1968-1969) ou de l'acide citrique (PALMER - 1969) et de maintenir, après décongélation, l'échantillon pendant une heure à 45 - 55°C.

Les variations du comportement rhéologique ont semblé un indice intéressant pour suivre les modifications structurales : la technique expérimentale est en effet simple et sensible. Ainsi JOUANY (1972) observe des modifications rhéologiques entre un jus d'orange non congelé et un jus congelé ou lyophilisé, attribuées à une transformation de la pulpe. D'ailleurs, la viscosité est souvent utilisée pour l'étude du jaune après congélation (POWRIE - LITTLE et LOPEZ (1963), SAARI (1964), ZABIK (1968-1969), CORNFORD (1969), PALMER (1969-1970). Cette technique sera exposée en seconde partie. L'effet de la température de sublimation sur le comportement rhéologique du jaune fera l'objet d'un troisième chapitre puis nous chercherons une explication aux résultats expérimentaux.

PREMIERE PARTIE

LA MATIERE PREMIERE

1.1. PREPARATION

Les oeufs (catégorie extra-frais) sont cassés, les blancs séparés des jaunes manuellement et les chalazes éliminées. Les jaunes sont alors lavés à l'eau distillée, puis essuyés sur du papier filtre.

La membrane vitelline est ensuite délicatement percée et le jaune dilué à raison de 100 g d'eau distillée pour 100 g de jaune. La dilution ne modifie pas fondamentalement le comportement rhéologique du jaune d'oeuf (figure 4) ; en revanche, elle permet une lyophilisation correcte de l'échantillon congelé en plaque, à la différence du jaune non dilué qui fond inévitablement dans les conditions opératoires utilisées au cours de la présente étude. L'échantillon est enfin homogénéisé par agitation ménagée à la spatule.

1.2. COMPOSITION CHIMIQUE

- L'eau :

Le jaune d'oeuf pur contient approximativement 50 % d'eau. Dans des jaunes frais, MARION (1964) et KLINE (1969) déterminent des pourcentages (en poids) d'humidité variant de 47,3 à 47,7. Quand les oeufs sont conservés 16 jours à + 24°C, FROMM (1966) observe que l'humidité s'élève de 46,5 à 51 %. Un phénomène identique est noté par ROSE (1966) : après conservation des oeufs, une semaine durant à + 4°C, les jaunes contiennent 49,9 % d'eau.

L'humidité moyenne des jaunes utilisés dans la présente étude est de 48,9 % ; elle est déterminée par la perte de poids au cours des lyophilisations ; les valeurs extrêmes sont 46,3 et 50,9 % et l'écart type 0,56 (sur 26 essais).

- La matière sèche :

La composition en matière sèche est portée sur le tableau 1.

Tableau 1 - Composition (en g pour 100 g de jaune)

Matière sèche : 53 à 48,9		dont	
	Lipides 30,5 MAC CANCE 1960 30,6 Handbook of foods 1963 32 à 36 CHUNG 1964* 32 à 35,5 MARION 1965 32 à 33,5 STADELMAN 1965	PRIVETT 1962 Triglycérides 65,5 % Phospholipides 28,3 % (Phosphatidylcholine 82 % (Phosphatidyléthanolamine 15 % Cholestérol 5,2 %	PARKINSON 1966 Triglycérides 62 % Lécithine 21 % Céphaline 7 % Cholestérol 4 %
	Protéines 15,7 LECLERC 1940 16,6 ROMANOFF 1949 16 MAC CANCE 1960 16 Biochemiste'Handbook 1961 16 Handbook of foods 1964	dont (BURLEY 1961 et SAARI 1964) - lipovitellines (livetine α, β et γ, vitellenine et vitelline) - phosvitine (protéine libre) - lipoprotéines de bas poids moléculaire : LDL - low density lipoproteins (les phosphoprotéines sont combinées aux phospholipides en lipoprotéines)	
	Eléments minéraux (ROMANOFF 1949 - CHANG 1969 - Handbook of foods 1963) 0,14 à 0,26 Calcium 0,03 à 0,13 Magnésium 0,1 à 0,36 Potassium 0,05 à 0,09 Sodium		
	Vitamines 0,06 à 0,09		

* Les variations indiquées par CHUNG sont indépendantes des variations de matières grasses dans le régime.

1.3. STRUCTURE

Le jaune d'oeuf est une émulsion dans laquelle des particules variées sont dispersées dans une solution protéique.

GRODZINSKI (1961) classe ces particules en trois catégories :

- des sphères (blanches et jaunes) présentant une surface semi-perméable
- des gouttelettes libres
- des petites structures arrondies, riches en protéines.

Plus récemment BELLAIRS (1961), MARTIN (1964), POWRIE (1968) et CHANG (1969) ont cherché à caractériser ces "granules" en suspension au moyen du microscope électronique et du microscope à contraste de phase :

- Les structures arrondies ou micelles ont un diamètre médian de 230 à 250 Å. Elles sont formées essentiellement de lipoprotéines de bas poids moléculaire (deux fractions ont été isolées, de poids moléculaire différent : 10^7 et $3 . 10^6$) arrangées sur un coeur de triglycérides auquel s'accrochent les protéines et les phospholipides.

Les sphères jaunes (de diamètre variable : 25 à 150 μ) seraient formées de nombreuses gouttelettes non réfringentes ou de graisses étroitement associées.

Les sphères blanches (de diamètre plus petit que les sphères jaunes : 4 à 75 μ) seraient formées de quelques gouttelettes en suspension dans une phase protéique.

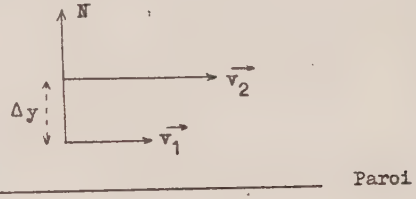
SECONDE PARTIE

COMPORTEMENT RHEOLOGIQUE

2.1. PRINCIPE

A - COMPORTEMENT NEWTONIEN

En régime laminaire, lorsqu'un liquide s'écoule sur une surface, la couche qui touche la paroi peut être considérée comme immobile, et la vitesse d'écoulement des autres couches croît de la paroi vers le centre.



Entre deux éléments de surface S, distants de Δy, il existe donc une différence de vitesse :

$$\Delta v = v_2 - v_1$$

Si Δy tend vers zéro, le rapport $\frac{\Delta v}{\Delta y}$ tend vers $\frac{dv}{dy}$ ou gradient de vitesse le long de la direction N, normale à la direction des vitesses.

La force nécessaire au maintien du gradient de vitesse $\frac{dv}{dy}$ est :

$$F = \eta . S . \frac{dv}{dy}$$

avec η = coefficient de viscosité (Poise)

Par définition, la tension de cisaillement τ est :

$$\tau = \frac{F}{S} \quad (dynes/cm^2)$$

d'où, selon NEWTON :

$$\boxed{\tau = \eta . D}$$

$D = \frac{dv}{dy}$ (s^{-1}) est appelée vitesse de cisaillement

Les substances qui suivent cette loi sont dites newtoniennes.

B - COMPORTEMENT NON-NEWTONIEN

Les substances dont la viscosité varie avec la vitesse de cisaillement sont dites non-newtoniennes. Dans ce cas, la viscosité est définie pour une vitesse donnée : on parle alors de viscosité apparente (η_a Poise).

$$\eta_a (D) = \frac{\tau}{D}$$

OSTWALD a proposé une formule rendant compte du comportement de substances non-newtoniennes présentant un comportement pseudoplastique ou dilatant :

$$\tau = K D^n$$

K et n sont des constantes rhéologiques.
n est < 1 pour les substances pseudoplastiques,
> 1 pour les substances dilatantes.

Pour ces substances la courbe représentant log η_a en fonction de log D est une droite :

$$\boxed{\log \eta_a = \log K + (n - 1) \log D}$$

équation qui permet de déterminer K et n.

K est exprimé en cP
n est un indice de pseudoplasticité
η_a cP : viscosité apparente du produit pour la vitesse de cisaillement D.

2.2. APPAREILLAGE

- Le Rhéomat 15 (CONTRAVES) (figure 2) est un viscosimètre à cylindres coaxiaux de type Epprecht. Un moteur synchrone, alimenté par un générateur de fréquence est monté sur un axe vertical ; cet axe et ce moteur sont suspendus à un fil de torsion. Les frottements à l'intérieur du bloc moteur, comprenant engrenages et roulements à billes, sont supposés négligeables. La moindre friction du corps de mesure, fixé par un accouplement universel à l'axe, provoque une torsion du bloc moteur dans le sens opposé à la rotation de l'axe. Une aiguille indicatrice, solidaire du bloc moteur se déplace devant une échelle graduée de 0 à 100 et permet de lire le couple de torsion (proportionnel à la tension de cisaillement).

- Le système de mesure le plus souvent utilisé dans cette étude est le système M S O (figure 2) ; il permet de déterminer des viscosités comprises entre 1 et 1500 cP. Utilisée pour le jaune d'oeuf pur, la cellule de mesure M S C permet de travailler entre 200 et 125 000 cP, et lorsque les produits ont une viscosité comprise entre 50 et 13 500 cP, le système M S B est utilisé . Les quantités d'échantillon nécessaires sont les suivantes : 20 ml pour M S O et M S C et 80 ml pour M S B.

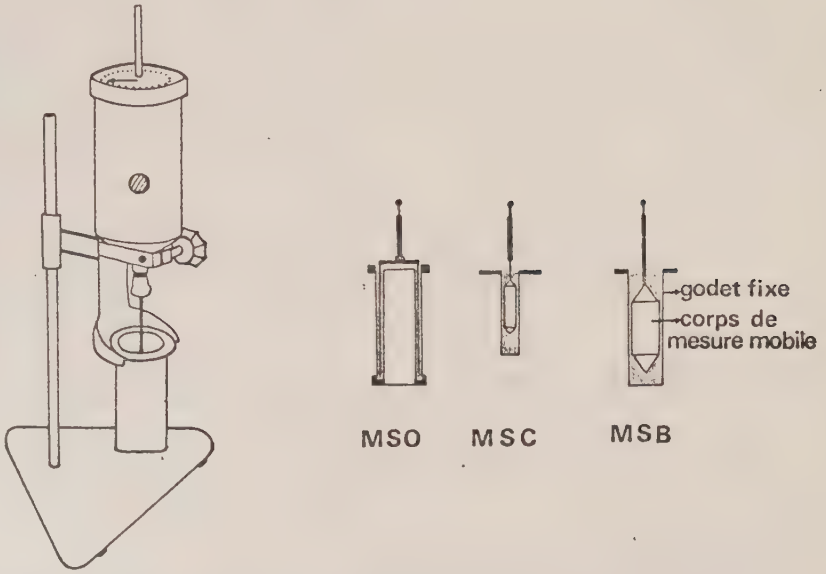


Figure 2 - Le viscosimètre et les systèmes de mesure utilisés.

- Le générateur de fréquence comporte un sélecteur de 15 vitesses, qui, avec le système M S O permet de cisailler entre 5,6 et 352 tours par minute.

- La viscosité variant avec la température, le système de mesure plonge dans un bain maintenu à température constante (+ 20°C ∓ 0,1°C) par un serpentin réfrigéré à - 30°C et une résistance chauffante reliée à un thermomètre à contact.

2.3. MODE OPERATOIRE ET CALCULS

Les mesures de viscosité sont toujours effectuées après un séjour de 14 heures à +4°C. Le produit est versé dans le système de mesure et celui-ci est placé dans le bain thermostaté : après un temps de repos de 15 minutes, nécessaire à l'équilibre de la température, les lectures sont effectuées toutes les 30 secondes par augmentation de la vitesse de cisaillement jusqu'à ce que la viscosité ne soit plus mesurable, c'est-à-dire jusqu'à ce que l'aiguille dépasse 100 divisions. Après 30 secondes d'agitation à cette vitesse, les lectures sont à nouveau effectuées à vitesse décroissante.

Pour les substances pseudoplastiques type Ostwald, la droite de régression des moindres carrés log $\eta_a = f$ (log D) est tracée au moyen d'un calculateur relié à une table traçante ; le programme calcule n, K et $\eta_{a(100)}$ ($\eta_{a(100)}$ cP : viscosité apparente du produit pour la vitesse de cisaillement, D = 100 s^{-1}).

2.4. COMPORTEMENT RHEOLOGIQUE DU JAUNE D'OEUF FRAIS

Le jaune dilué, comme le jaune pur présente un comportement pseudoplastique, type Ostwald (figure 3).

CHANG (1969) trouve que le jaune pur est non-newtonien et, de même que POWRIE (1968), observe que la viscosité apparente varie avec la teneur en eau, la température et la vitesse de cisaillement. En revanche, ces deux auteurs ne parlent pas de pseudoplasticité type Ostwald. La dilution tend à diminuer le caractère pseudoplastique et à rendre l'échantillon newtonien, puisque n tend vers 1. Par ailleurs, la dilution diminue considérablement la viscosité apparente : de l'ordre de 300 fois.

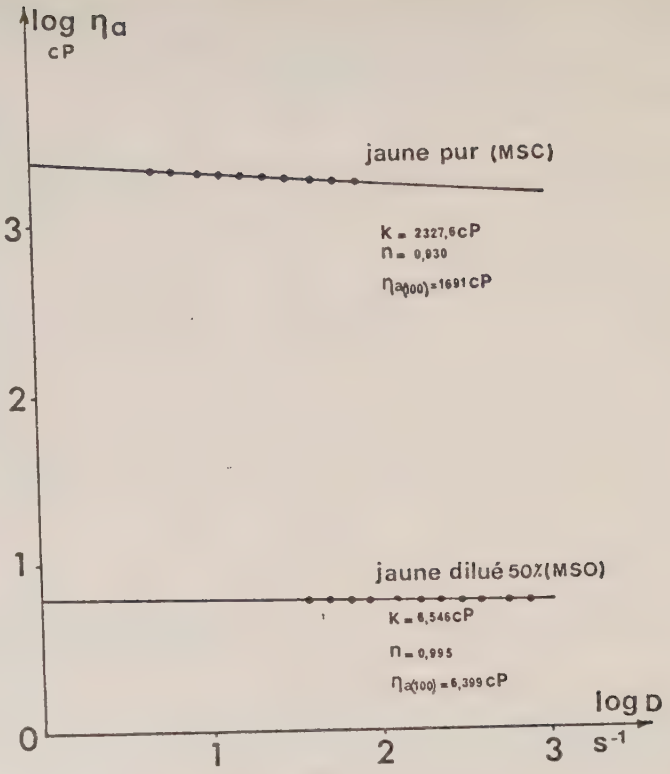


Figure 3 - Evolution de log η_a en fonction de log D pour un jaune d'oeuf pur et dilué

Les variations entre jaunes dilués, observées lors des différentes expérimentations sont portées tableau 4. Les différences observées sont dues pour une grande part à des variations dans la teneur en matière sèche des jaunes (paragraphe 2.5.C) et probablement à des erreurs aléatoires de mesure.

Echantillon	Jaune d'oeuf pur (1 essai)	Même échantillon dilué au demi (1 essai)	Jaunes dilués (14 essais)	
			moyenne	écart type
K cP	2327,6	6,546	6,683	0,835
n	0,930	0,995	0,990	0,005
$\eta_a(100)$ cP	1691	6,399	6,383	1,001

Tableau 4

Le jaune dilué est stable à 4°C. Son comportement rhéologique ne varie pas après un séjour de 48 heures à + 4°C.

2.5. COMPORTEMENT RHEOLOGIQUE DU JAUNE LYOPHILISE

A - TECHNIQUE DE REHYDRATATION

25,7 grammes de produit réduit en poudre au moyen d'une spatule sont réhydratés par addition de 74,3 g d'eau distillée à + 25°C. L'humidité résiduelle du produit est négligée: elle varie entre 1 et 1,5 %, ce qui est l'ordre de grandeur de l'erreur commise lors de la réhydratation. Après 15 secondes d'agitation à l'aide d'un mixer (vitesse approximative 1 500 tours par minute), le produit est tamisé (mailles 1 mm - trame 0,2 mm) et les éventuels grumeaux sont écrasés au travers du tamis. Le brassage au mixer a pour but d'obtenir une réhydratation plus complète.

B - COMPORTEMENT RHEOLOGIQUE DU JAUNE REHYDRATE

Comme le jaune non lyophilisé, le jaune réhydraté est pseudoplastique, type Ostwald (figure 5).

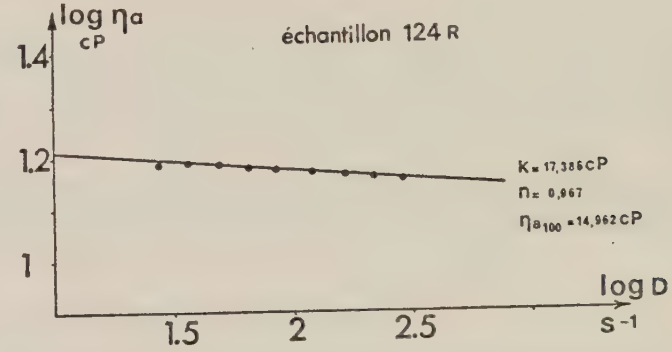


Figure 5 - Evolution de log η_a en fonction de log D pour un jaune d'oeuf lyophilisé et réhydraté.

Toutefois, à la différence du produit non lyophilisé, le jaune réhydraté est thixotrope, c'est-à-dire que sa viscosité diminue quand le temps de cisaillement à vitesse constante augmente et que la structure originelle tend à se reformer lorsque l'échantillon est laissé au repos (figure 6).

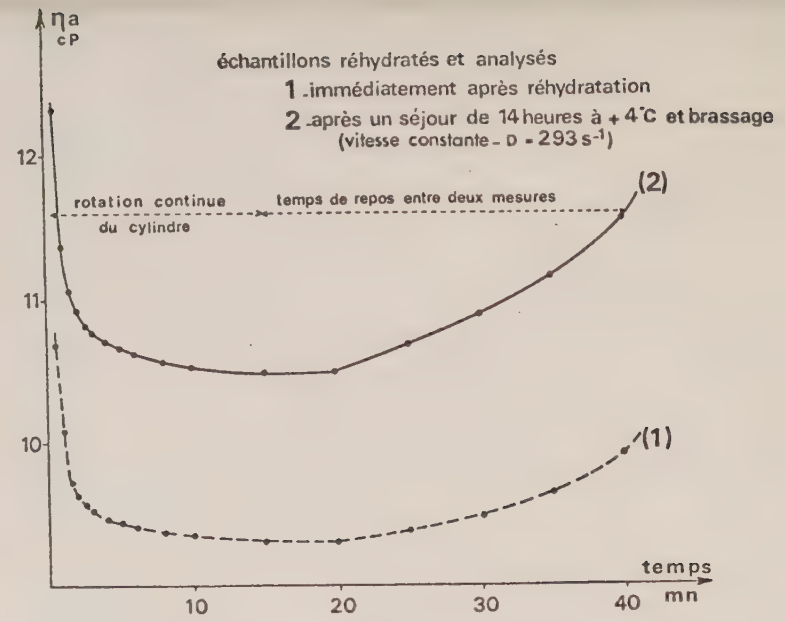


Figure 6 - Représentation de η_a en fonction du temps pour un jaune d'oeuf lyophilisé et réhydraté.

La thixotropie peut être évaluée par la différence de viscosité obtenue sur un échantillon cisaillé à vitesse constante pendant un temps donné ($\eta_{a15mn} - \eta_{a0,5mn}$) cP. Pour un jaune réhydraté, cette différence est de 1,83 cP, après un temps de repos de 14 heures à + 4°C (tableau 7).

Tableau 7

Conditions de mesure		Echantillons réhydratés et analysés		
		immédiatement après réhydratation	après un séjour de 14 h à + 4°C	après un séjour de 36 h à + 4°C
standard	K cP	10,293	13,344	13,344
	n	0,987	0,970	0,970
	$\eta_{a(100)}$ cP	9,695	11,622	11,622
cisaillement continu (figure 6 D = 293s^{-1})	($\eta_{a15mn} - \eta_{a0,5mn}$) cP	1,38	1,83	1,83

Remarque : le brassage au mixer est nécessaire pour obtenir une réhydratation complète (et rapide) du jaune lyophilisé. Ce brassage modifie les paramètres rhéologiques lorsque ceux-ci sont déterminés immédiatement après brassage. Toutefois après un temps de repos de 14 heures à + 4°C, la structure originelle semble retrouvée sur un échantillon frais (non congelé et non lyophilisé) (tableau 8).

Tableau 8

Conditions de mesure		Echantillons		
		jaune frais dilué-Séjour 14 h à + 4°C	jaune frais dilué-Immédiatement après brassage au mixer	jaune brassé après un séjour de 14 h à +4°C
standard	K cP	5,947	6,315	5,946
	n	0,993	0,987	0,993
	$\eta_{a(100)}$ cP	5,745	5,929	5,745
Cisaillement continu D = 293s^{-1}	($\eta_{a15mn} - \eta_{a0,5mn}$) cP	0,475	0,585	0,475

On a donc supposé pour la suite de cette étude que la structure traduisant le mieux l'échantillon lyophilisé réhydraté était celle obtenue après un temps de repos de 14 heures à + 4°C. Un fait semble confirmer ce point de vue : le comportement thixotrope d'un échantillon lyophilisé augmente après un séjour de 14 heures à + 4°C (tableau 7).

L'augmentation de viscosité apparente après brassage semble aller de pair avec la présence de bulles d'air dans le jaune réhydraté : on verra ci-dessous que sur un produit congelé, le dégazage d'un échantillon après brassage restaure la viscosité du produit non brassé.

C - EFFET DE LA TENEUR EN MATIERE SECHE

La viscosité du jaune d'oeuf est une fonction exponentielle de la teneur en matière sèche pour des valeurs comprises entre 20 et 27,5 % (figure 9).

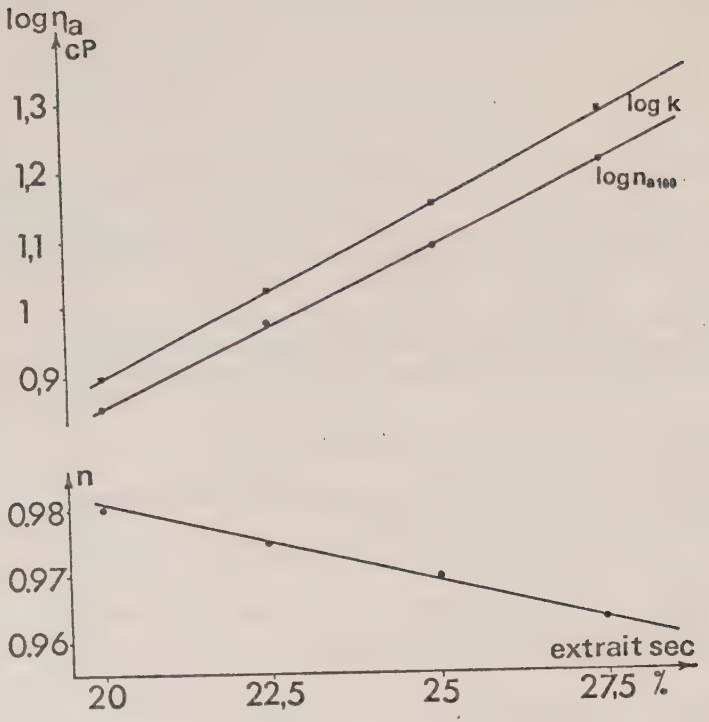


Figure 9 - Représentation du comportement rhéologique du jaune lyophilisé et réhydraté en fonction de la teneur en extrait sec.

$$\text{Log } \eta_a = a\,(E.S.) + b$$

avec (E.S.) = teneur en matière sèche %

$$\text{Log } \eta_a = 0{,}053\,(E.S.) - 0{,}169$$

formule valable seulement dans la plage des valeurs expérimentales : 20 à 27,5 % d'extrait sec.

2.6. COMPORTEMENT RHEOLOGIQUE DU JAUNE CONGELE ET DECONGELE

Le comportement rhéologique du jaune congelé présente les mêmes caractéristiques de pseudoplasticité et de thixotropie que le jaune lyophilisé.

Le brassage au mixer du jaune décongelé n'a pas d'effet sensible sur l'échantillon à condition que celui-ci soit laissé au repos 14 heures à + 4°C (tableau 10).

Tableau 10

Echantillon		K cP	n	$\eta_{a(100)}$ cP
	initial (I)	5,947	0,993	5,745
congelé décongelé	non brassé, non stocké à + 4°C	12,947	0,971	11,342
	brassé, non stocké à + 4°C	13,112	0,971	11,457
	non brassé, stocké 14 h à + 4°C	14,592	0,962	12,251
	brassé, stocké 14 h à + 4°C	14,315	0,964	12,123

L'effet du brassage est également supprimé si l'échantillon est immédiatement dégazé après brassage (tableau 11).

Tableau 11

Echantillon	K cP	n	$\eta_{a(100)}$ cP
immédiatement après brassage au mixer	19,770	0,962	16,596
dégazé après brassage, mesures immédiatement après dégazage	15,404	0,953	12,417
brassé, ayant séjourné 14 heures à + 4°C	15,688	0,951	12,619

2.7. CONCLUSION

Le jaune d'oeuf présente un comportement rhéologique pseudoplastique, type Ostwald, qu'il soit "natif", congelé ou lyophilisé.

La lyophilisation, comme la congélation, se traduit par une modification du comportement rhéologique : la viscosité et le caractère pseudoplastique augmentent ; en outre, le produit devient thixotrope.

Le brassage au mixer n'a pas d'effet sensible sur le produit à condition que celui-ci soit stocké 14 heures au repos à + 4°C. Dans toutes les manipulations qui suivent, les mesures sont faites dans les conditions suivantes :

	Mesures de viscosité après :
Echantillon initial	dilution au demi puis séjour de 14 h à + 4°C.
Echantillon lyophilisé	réhydratation avec brassage au mixer- séjour de 14 heures à + 4°C.
Echantillon congelé	décongélation dans un bain thermostaté avec agitation manuelle de l'échantillon -séjour de 14 heures à + 4°C.

TROISIEME PARTIE

EFFET DE LA TEMPERATURE DE SUBLIMATION SUR LE COMPORTEMENT RHEOLOGIQUE

3.1. TECHNIQUE DE LYOPHILISATION

A - CONGELATION

a/ L'échantillon liquide (400 g) est versé dans un récipient cylindrique en métal de 200 mm de diamètre et 30 mm de hauteur (figure 10).

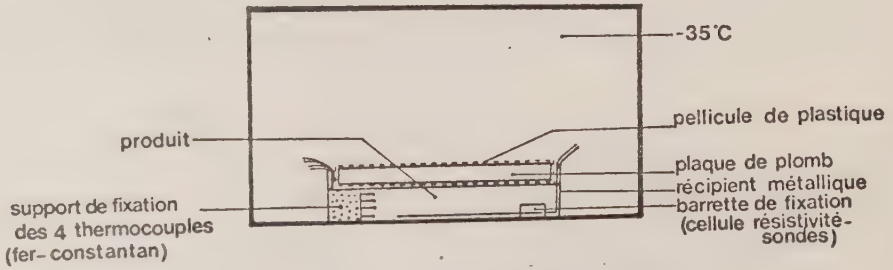


Figure 10 - Congélation du produit

- Une pellicule plastique placée à la surface évite l'évaporation lors de la congélation.
- La plaque de plomb qui repose sur des supports, permet d'obtenir un produit congelé d'épaisseur uniforme : 15 mm.

Par ailleurs, sur une barrette de fixation collée au fond du plateau sont immobilisés :

- deux sondes thermométriques à résistance de platine, l'une permet de connaître la température du produit, l'autre, reliée à un système de régulation, permet de limiter la température à une valeur fixée manuellement

- quatre thermocouples fer-constantan indiquent la température du produit à 1 - 5 - 10 et 15 millimètres à partir du fond du plateau.

- une cellule à résistivité constituée de deux tiges en acier inoxydable longues de 100 mm, espacées de 15 mm et situées à 1 mm du fond du plateau. Cette cellule, reliée à un régulateur, permet de contrôler la température de sublimation (REY - 1959).

b/ Le produit est refroidi dans un congélateur à - 35°C ; l'évolution de la température est indiquée figure 11. La vitesse de congélation est de l'ordre de 0,23°C/mn entre 0 et - 30°C.

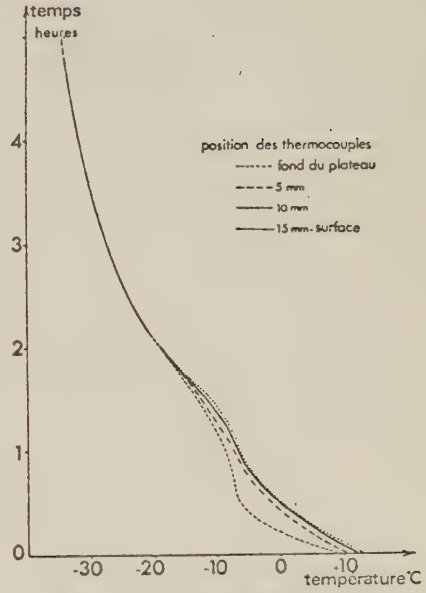


Figure 11 - Evolution de la température au cours de la congélation

c/ L'échantillon est ensuite stocké, pour des raisons d'ordre pratique, 14 heures à - 35°C.

d/ Avant la mise sous vide de l'échantillon, et après que la pellicule de plastique et la plaque de plomb aient été enlevées, le jaune congelé est refroidi par contact avec de l'anhydride carbonique solide. En 10 minutes, la température du produit s'abaisse de - 35 à - 60°C.

B - LYOPHILISATION

a/ Appareillage et régulation

- L'appareil se compose (figure 12)

. D'une chambre de dessiccation cylindrique verticale de 31 cm de hauteur et 31 cm de diamètre formée d'un cylindre de verre et de deux plaques circulaires en dural ; l'étanchéité est assurée par deux joints en élastomère ;

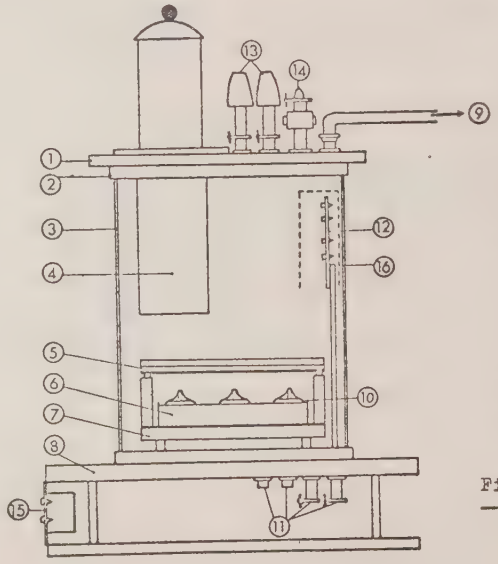
. De deux plaques chauffantes placées de part et d'autre de l'échantillon à dessécher. A l'intérieur de chacune des plaques chauffantes sont placées deux sondes thermométriques à résistance de platine : l'une enregistre la température , l'autre permet de règler la température de la plaque chauffante à une valeur déterminée soit manuellement, soit automatiquement au moyen du système de régulation par résistivité ;

. D'un piège en acier inoxydable, refroidi à - 50°C environ par un mélange d'anhydride carbonique solide et d'alcool. Un thermocouple fer-constantan est fixé à la surface du piège ;

. D'une pompe à palettes à deux étages protégée par un piège à azote liquide ;

. De deux jauges à vide Thermotron (LEYBOLD) (manomètres thermiques à pont de Wheastone pour l'intervalle de pression entre 10^{-3} et 10^{1} torr) : la première indique la pression sur l'échelle graduée du manomètre, la seconde est reliée à un enregistreur ;

. De moulinets (USIFROID) placés directement sur la surface du produit, qui mettent en évidence le flux de vapeur d'eau.



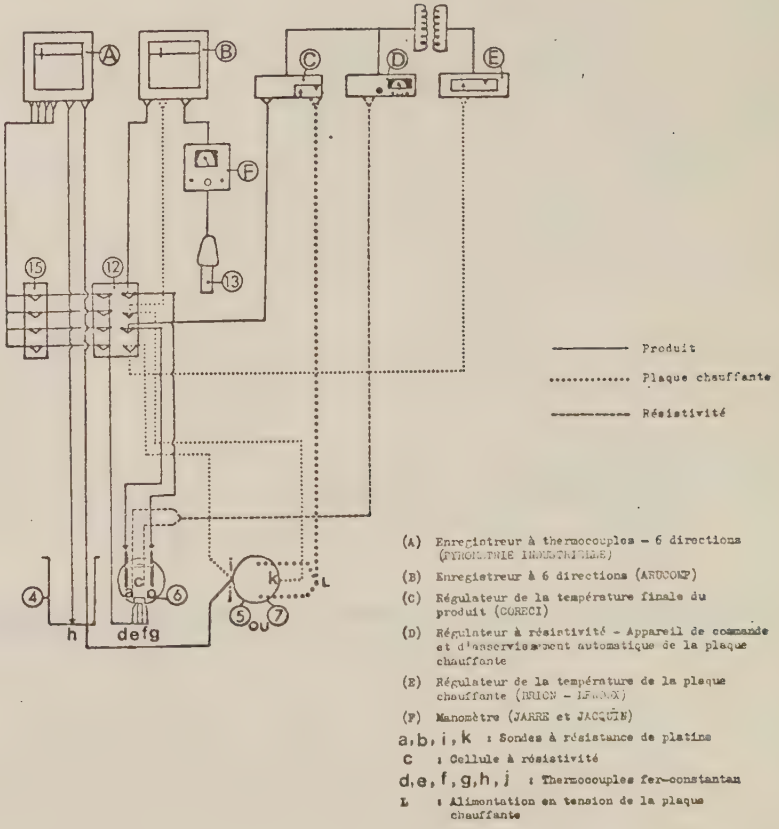
(1) Plaque supérieure en Dural
(2) Joint élastomère (en L)
(3) Enceinte cylindrique en pyrex
(4) Piège alimenté en anhydride carbonique solide
(5) Plaque chauffante supérieure
(6) Récipient contenant l'échantillon à lyophiliser
(7) Plaque chauffante inférieure
(8) Socle
(9) Pompe primaire à palettes (HEAUDOIN)
(10) Moulinets (USIFROID)
(11) Passages étanches permettant les connections avec les appareils de contrôle
(12) Plaque à fiches pour connecter les sondes et thermocouples
(13) Jauges de prise de pression - Thermotrons (LEYBOLD)
(14) Idem (11)
(15) Plaque à fiches pour connecter les thermocouples d, e, f, et g
(16) Bloc de Klégécel permettant de maintenir constante la température au niveau des connections

Figure 12 - Schéma de l'appareil de lyophilisation.

- Régulation (schéma figure 13)

. Dès que la plaque chauffante est alimentée, la température du produit augmente en même temps que sa résistance diminue. Lorsque le produit atteint la température de sublimation désirée, ou la résistivité attendue, le régulateur arrête le chauffage de la plaque ; la cellule de mesure est placée dans le circuit d'un galvanomètre sensible dont la déviation provoque l'arrêt du chauffage dès que la résistivité du produit tombe au-dessous de la valeur choisie. Si la température du produit baisse, la résistance chauffante est à nouveau alimentée.

. A la fin de la sublimation, la résistivité de l'échantillon augmente très rapidement ; le chauffage est alors commandé en continu jusqu'à ce que la température du produit arrive à + 22°C ; le régulateur limite alors la température de la plaque chauffante.



Produit
Plaque chauffante
Résistivité

(A) Enregistreur à thermocouples - 6 directions (SYNCHRONIE INSTRUMENTS)
(B) Enregistreur à 6 directions (ARUCOMP)
(C) Régulateur de la température finale du produit (CORECI)
(D) Régulateur à résistivité - Appareil de commande et d'asservissement automatique de la plaque chauffante
(E) Régulateur de la température de la plaque chauffante (RHEOR - LEMARQUIS)
(F) Manomètre (JARRE et JACQUIN)
a, b, i, k : Sondes à résistance de platine
C : Cellule à résistivité
d, e, f, g, h, j : Thermocouples fer-constantan
L : Alimentation en tension de la plaque chauffante

Figure 13 - La régulation de la température du produit et de la plaque chauffante et les différents enregistreurs.

b/ Protocole opératoire

- La plaque chauffante inférieure est refroidie par contact avec de la glace carbonique jusqu'à - 60°C.

- L'ensemble échantillon - récipient métallique est placé directement sur la plaque chauffante refroidie.

- Les connections des thermocouples fer-constantan, des sondes à résistance de platine, de la cellule à résistivité sont branchées et isolées dans un bloc de Klégécel pour éviter les variations de température dues au piège ou à la plaque chauffante.

- Les moulinets préalablement refroidis au moyen de glace carbonique sont placés sur la surface de l'échantillon.

A la fin de la lyophilisation, dès que les moulinets s'arrêtent, le vide est rompu par entrée d'air dans la cuve. Le produit, après pesée, est conservé à + 4°C dans un flacon hermétiquement clos ; un prélèvement de 5 grammes environ est stocké à + 4°C en vue de la détermination de l'eau résiduelle.

c/ Détermination de l'eau résiduelle

Elle est réalisée chimiquement au moyen de la méthode de Karl Fischer standardisée avec la technique potentiomètrique de REY et BASTIEN (1962) : lorsque l'électrode de platine immergée dans le bécher de titration mesure une différence de potentiel de 150 mV, la réaction est considérée comme terminée. Le produit de référence est la sulfaguanidine, qui contient 7,76 % d'eau de cristallisation.

L'eau résiduelle est donnée en % du poids total. Deux mesures sont effectuées sur l'échantillon. La précision des résultats est de ∓ 5 % par rapport à la valeur obtenue.

d/ Détermination de la fin de la sublimation

On admet que lorsque les indications données par les deux sondes thermométriques et les thermocouples deviennent supérieures à 0°C, la sublimation est achevée. La durée de sublimation est évaluée depuis la mise sous vide jusqu'au passage à 0°C du dernier thermocouple ; la désorption, depuis ce moment jusqu'à l'arrêt des moulinets. Quand les moulinets s'arrêtent de tourner, les sondes et les quatre thermocouples indiquent la même température.

Un exemple d'évolution des températures au cours de la lyophilisation est donné figure 14.

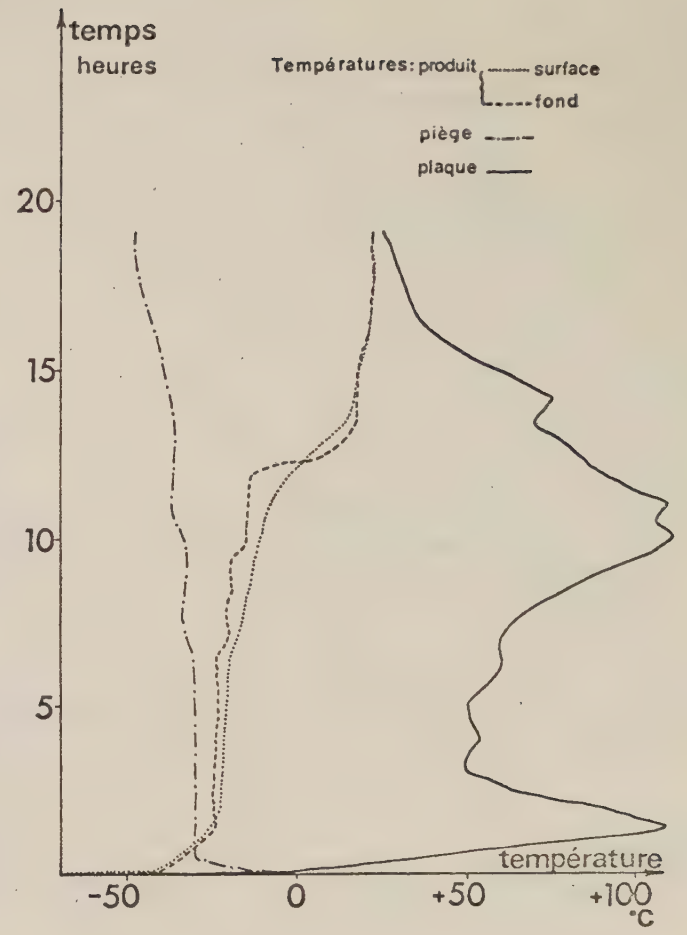


Figure 14 - Enregistrement des températures au cours de la lyophilisation

3.2. RESULTATS EXPERIMENTAUX

A - CONDITIONS DE LYOPHILISATION

Les cinq lyophilisations de cette série expérimentale sont réalisées à des valeurs de pression qui peuvent être portées graphiquement en fonction de la température de sublimation et comparées aux résultats obtenus par SIMATOS et FAURE (1971), figure 15. La pression mesurée est inférieure à la pression d'équilibre : elle est intermédiaire entre la pression correspondant à la température d'équilibre de la glace et la température d'équilibre du piège refroidi à - 60°C.

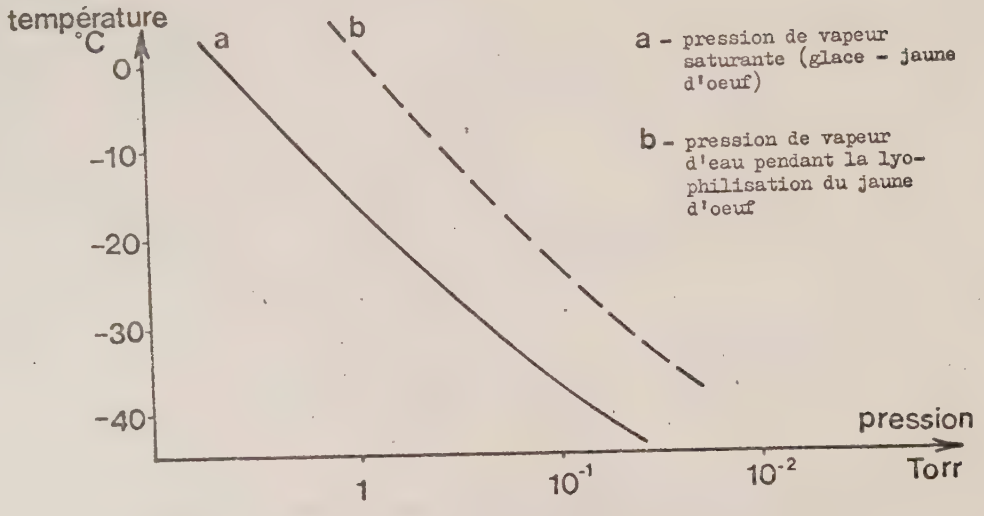


Figure 15 - Pression exercée au cours de la lyophilisation du jaune d'oeuf comparée à la pression de vapeur de la glace

Ces lyophilisations correspondent également à des durées qui, pour la partie "sublimation" varient (approximativement) selon une exponentielle en fonction de la température de sublimation, et pour la partie "désorption" sont indépendantes de la température. (figure 16)

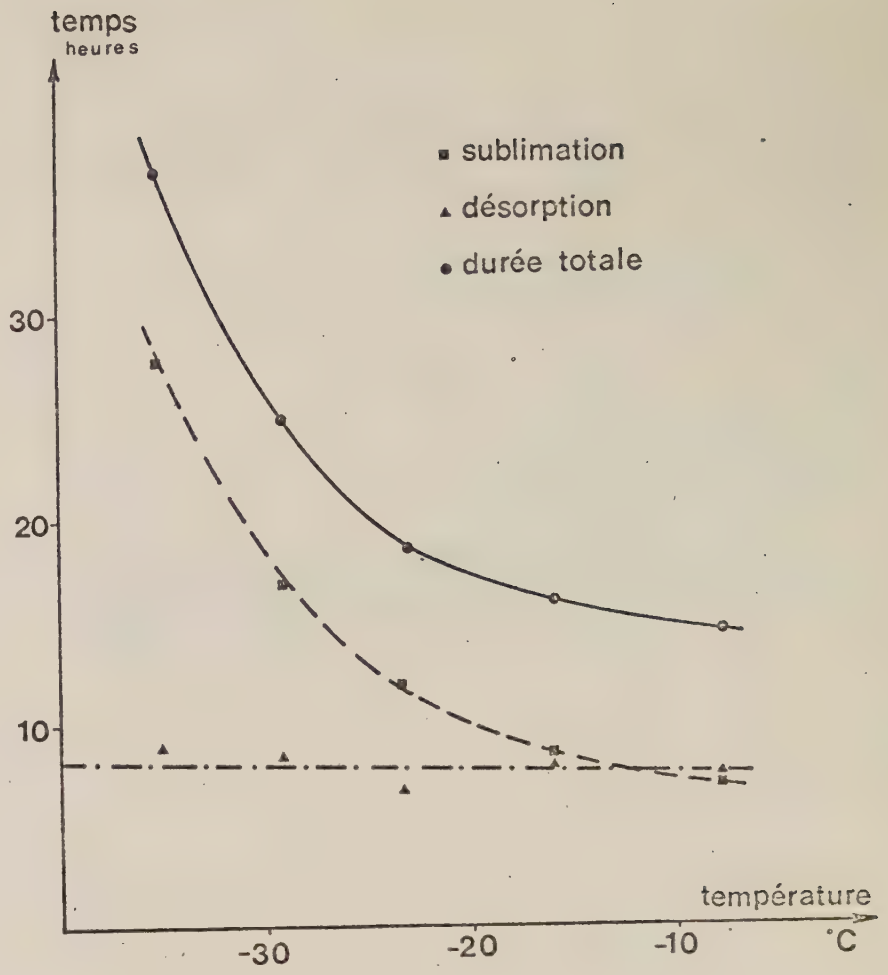


Figure 16 - Durées de lyophilisation en fonction de la température de sublimation.

Les enregistrements des températures des cinq lyophilisations sont schématisés figure 17; les températures portées sont celles indiquées par les sondes à résistance de platine.

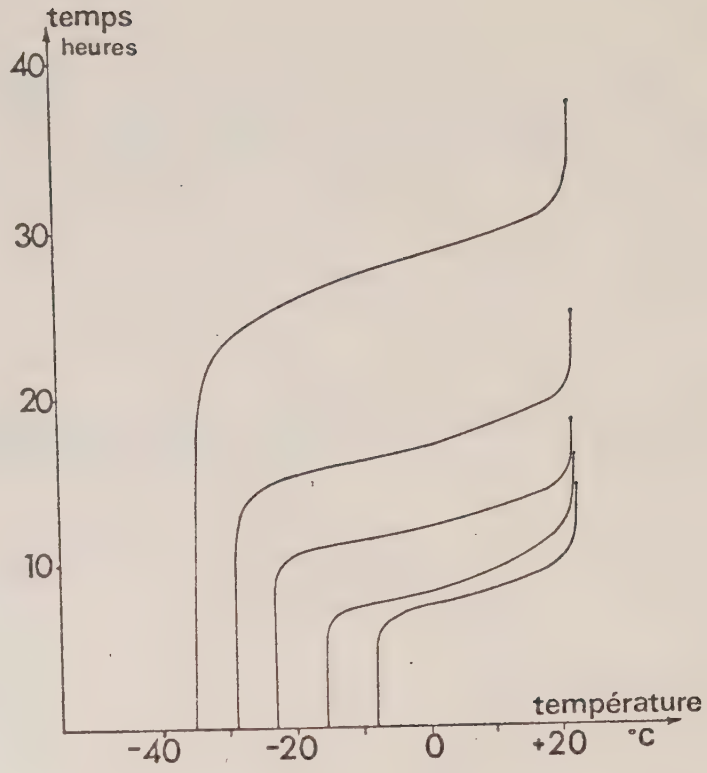


Figure 17 - Schéma des enregistrements des températures du produit pour les cinq lyophilisations.

Teneur en eau résiduelle : elle est pratiquement constante (tableau 18)

Tableau 18

Température de sublimation °C	Humidité résiduelle en % du poids		
	essai 1	essai 2	moyenne
- 35	1,57	1,39	1,5
- 29	1,32	1,47	1,4
- 23	1,46	1,56	1,5
- 16	0,99	0,98	1
- 8	1,32	1,35	1,35

B - VISCOSITE DU JAUNE D'OEUF LYOPHILISE REHYDRATE

Les courbes de viscosité sont tracées figure 19 et les données caractérisant les produits réhydratés sont notées tableau 20.

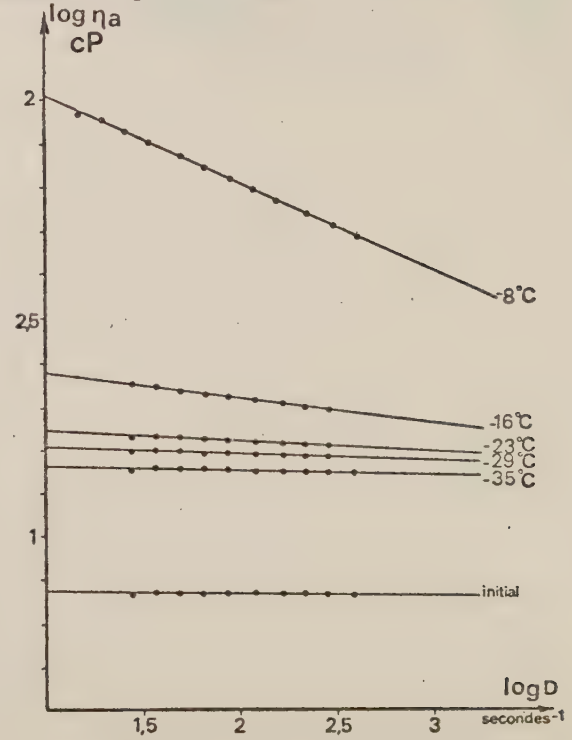


Figure 19 - Comportements rhéologiques des jaunes lyophilisés

Tableau 20

Température de sublimation °C	K cP		n		η_a (100) cP	
	Produit initial	Produit réhydraté	initial	réhydraté	initial	réhydraté
- 35	5,212	11,760	0,998	0,993	5,164	11,307
- 29	5,111	12,912	0,998	0,992	5,064	12,445
- 23	5,302	15,776	0,998	0,975	5,253	14,06
- 16	5,267	21,577	0,998	0,944	5,219	16,444
- 8	5,219	260,6	0,997	0,827	5,147	117,49

La figure 21 représente les modifications observées entre le produit lyophilisé et le produit initial au niveau de K et de $\eta_{a(100)}$ en fonction des températures du sublimation.

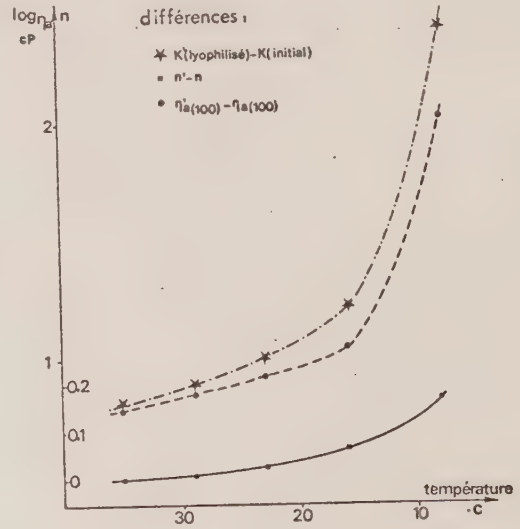


Figure 21 - Représentation, en coordonnées semi-logarithmiques, des différences des valeurs de K, de $\eta_{a(100)}$ et de n pour l'échantillon lyophilisé et l'échantillon initial, en fonction de la température de sublimation.

3.3. CONCLUSION

Des figures 19 et 21 et du tableau 20, deux observations peuvent être dégagées :

1 - Quand la température de sublimation augmente, le caractère pseudo-plastique du comportement du jaune réhydraté croît puisque n diminue.

2 - Quand la température de sublimation augmente, la viscosité, appréciée par K et η_{a100}, augmente.

Ce double résultat met en évidence des modifications dans l'organisation structurale du jaune d'oeuf dues à la lyophilisation. Comme des variations significatives sont déjà observées pour la température de lyophilisation la plus basse, il convient à présent d'examiner la part, dans ces modifications, qui revient à la déshydratation elle-même (avec une distinction entre sublimation et désorption) et la part qui peut être attribuée aux phases préliminaires à la déshydratation, à savoir :

- la congélation
- le stockage à - 35°C
- la post congélation à - 60°C.

QUATRIEME PARTIE

EFFETS DE LA CONGELATION, DE LA DECONGELATION ET DU STOCKAGE A L'ETAT CONGELE

Au cours d'une congélation, l'augmentation de la force ionique des solutions interstitielles riches en sels entraîne des modifications au niveau de la structure des macromolécules biologiques. Ainsi LOVELOCK (1957) explique l'hémolyse des hématies, observée après décongélation, par la dissociation des membranes due à l'action des concentrations élevées en électrolytes.

La transformation irréversible en gel du jaune d'oeuf après décongélation est attribuée par la plupart des auteurs à une agrégation irréversible des lipoprotéines de bas poids moléculaire; on ne sait toutefois pas à quel mécanisme est due l'augmentation de viscosité-POWRIE et al. (1963), FENNEMA (1964), SAARI (1964), ZABIK (1968-1969), CORNFORD (1969), SOLIMAN et al. (1971) et SATO et al. (1974). Certaines lipoprotéines seraient libérées à la suite de la rupture des granules où elles se trouvaient au préalable.

Pour SOLIMAN, la rupture serait due à l'action des sels, notamment des phosphates. Les protecteurs très fréquemment employés comme le chlorure de sodium, le saccharose, les dextrines ou l'acide citrique empêcheraient l'action des phosphates.

Pour LOVELOCK, le mécanisme serait différent : l' agrégation serait due au départ d'une fraction des molécules d'eau qui, accrochées sur les lipoprotéines, assurent la stabilité de ces substances.

Nous avons cherché à examiner la dénaturation dans des conditions de congélation identiques à celles utilisées pour les lyophilisations. La difficulté vient de ce qu'un traitement est inévitablement surajouté : la décongélation. C'est pourquoi l'effet de la décongélation sera également examiné.

4.1. ETUDE DES EFFETS PROPRES AUX DIFFERENTES ETAPES DU PROTOCOLE DE LYOPHILISATION A TEMPERATURE INFERIEURE A 0°C

A - LA CONGELATION ET LA DECONGELATION

a/ Trois congélations sont réalisées :

- E.R. : congélation "extrêment rapide" dans l'azote liquide ; du jaune est congelé sur une épaisseur de 1 mm dans des récipients métalliques cylindriques de 9 cm de diamètre et 4 cm de hauteur. Une pellicule de plastique recouvre le récipient ; elle évite la déshydratation du produit au cours de la congélation, le dépôt de givre sur le produit congelé, et permet l'immersion dans le bain de décongélation. La vitesse de congélation E.R. est voisine de 25°C/mn entre 0 et - 30°C.

- C.R. : congélation "très rapide" dans l'azote liquide ; dans le récipient cylindrique en métal utilisé pour les lyophilisations, du jaune dilué est congelé sur une épaisseur de 15 mm ; la vitesse de congélation entre 0 et - 30°C est voisine de 6°C/mn.

- C.M. : congélation utilisée pour les lyophilisations. Dans ce type de congélation, deux cas sont à distinguer;

  - CM_1 : congélation dans le même récipient que celui utilisé pour les lyophilisations.
  - CM_2 : congélation dans le récipient décrit ci-dessus pour la congélation E.R. Dans ce cas le récipient contient 55 g de produit sur une épaisseur de 15 mm.

Cette vitesse de congélation est de l'ordre de 2,3°C par minute, entre 0 et -30 °C.

b/ Plusieurs vitesses de décongélation sont employées ; elles sont effectuées dans des bains thermostatés mais en aucun cas la température du produit ne dépasse + 25°C.

- T.R. : décongélation "très rapide" ; dans ce cas, le produit, congelé sur une épaisseur de 1 mm, est décongelé dans un bain à + 54°C (LOPEZ - 1954) avec agitation manuelle. La vitesse est de l'ordre de 30°C/mn entre - 30 et + 20°C.

- D.R. : "décongélation rapide", par agitation manuelle dans un bain à + 54°C ; deux bains thermostatés différents ont été utilisés :

  - $D.R._1$: vitesse 17°C/mn entre - 30 et + 20°C.
  - D.R.2 : vitesse 20°C/mn (l'agitation mécanique de ce bain est plus efficace).

- D.M. : "décongélation moyenne" avec agitation manuelle dans un bain à + 37°C ; la vitesse de décongélation est de l'ordre de 8°C/mn entre - 30 et + 20°C.

- D.L. : "décongélation lente" avec agitation dans un bain à + 20°C ; la vitesse est voisine de 0,6°C/mn entre - 30 et 20°C.

Remarque : A la différence de LOPEZ (1954) qui préconise une température finale de décongélation de + 54°C, la température finale n'a jamais dépassé + 25°C : l'augmentation de la température entraîne une diminution de la viscosité et tend à masquer les phénomènes (tableau 22).

Echantillon	Température finale de décongélation °C	K cP	n	$\eta a(100)$ cP
initial	-	5,947	0,993	5,745
CM_2 DR_1	+ 25	13,89	0,967	11,88
CM_2 DR_1	+ 40	11,92	0,976	10,67

Tableau 22.

c/ Le produit est immédiatement décongelé après congélation ; il est ensuite stocké 14 heures à + 4°C avant les mesures de viscosité. En aucun cas l'échantillon n'est agité au mixer.

d/ Résultats (tableau 23 et figure 24)

- A vitesse de décongélation constante, les modifications augmentent quand la vitesse de congélation diminue.

- A vitesse de congélation constante, les modifications augmentent quand la vitesse de décongélation diminue.

- Pour les conditions de vitesse de congélation et de décongélation les plus rapides, les modifications existent encore ; elles sont toutefois très faibles.

- L'échantillon congelé C.M.1, et décongelé très rapidement (TR) a une viscosité élevée.

Tableau 23

Congélation	Décongélation	K cP	n	$\eta a(100)$ cP
échantillon initial non congelé (I) (*)		6,039	0,991	5,794
E.R.	T.R.	6,339	0,987	5,970
C.R.	D.R.1	8,147	0,982	7,499
	D.M.	12,162	0,968	10,495
	D.L.	18,793	0,947	14,723
$C.M._1$	$D.R._1$	19,364	0,955	15,740
	D.M.	51,642	0,914	34,754
	D.L.	724,440	0,620	202,60
échantillon initial non congelé (I') (*)		6,642	0,989	6,208
$C.M._1$ (**)	T.R.	25,643	0,931	18,623
	$D.R._2$	26,323	0,927	19,166
	D.M.	52,476	0,898	32,796
	D.L.	860,020	0,617	147,610

(*) Les échantillons I et I' n'ont pas la même viscosité; les deux séries de mesures après $C.M._1$ sont donc difficilement comparables.

(**) Echantillons préparés à partir du même produit $C.M._1$, concassé à - 35°C dans une chambre froide.

Les modifications apportées par la décongélation T.R., après congélation E.R. sont très faibles, ce qui tend à prouver que T.R. n'est pas altérante.
Après comparaison de: - congélation $C.M._1$ et décongélation T.R., il apparaît que d'importantes modifications sont dues à la congélation;
- congélation $C.M._1$ et décongélation $D.R._2$; modifications peu supérieures.

Il en va de même entre C.R. et $D.R._1$ pour lesquelles les modifications sont faibles, ce qui entraîne pour $C.M._1$ et $D.R._1$ des altérations dues à la congélation.
Dès lors il semble que ces modifications doivent exister de même à la lyophilisation.

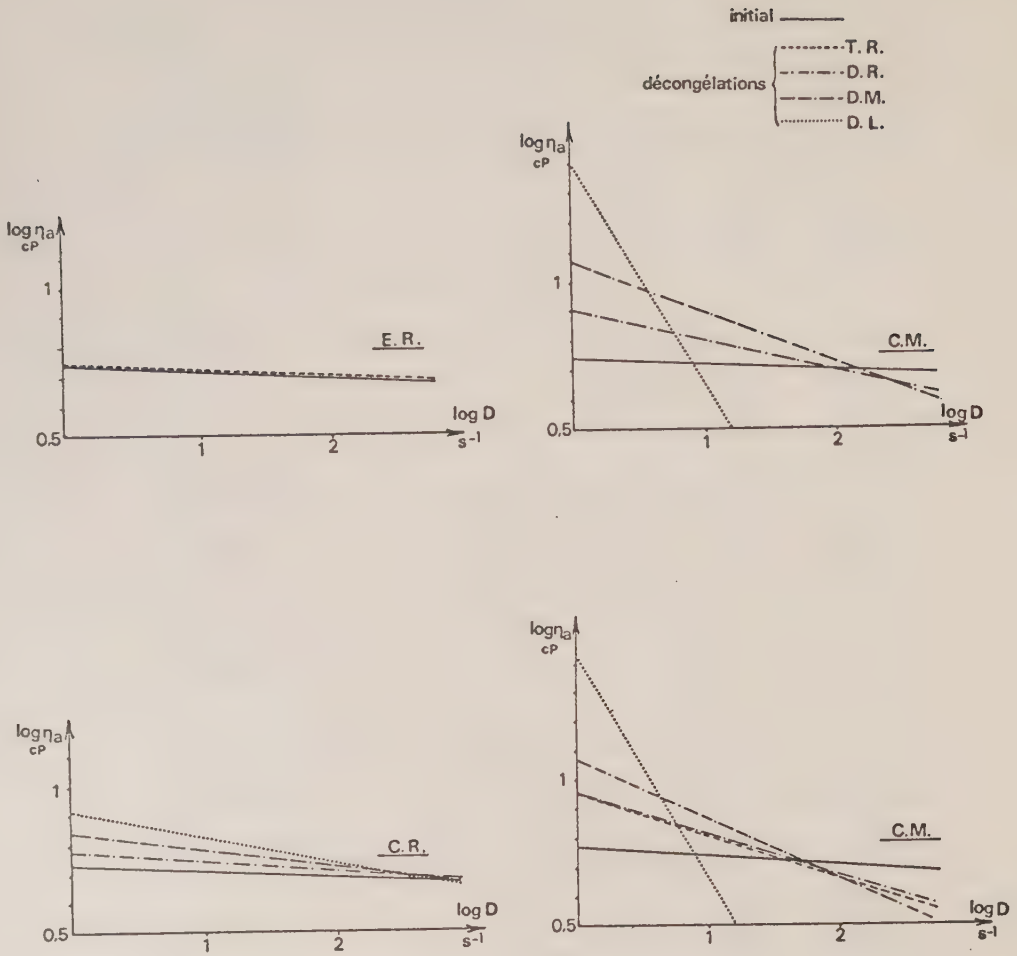


Figure 24 - Influence de la congélation et de la décongélation sur le comportement rhéologique du jaune d'oeuf.

B - STOCKAGE A - 35°C ET POST - CONGELATION A - 70°C

Une faible augmentation de la viscosité est observée lorsque le produit est stocké à - 35°C. Le traitement à l'anhydride carbonique solide n'a pas d'effet sur le comportement rhéologique du jaune qui a séjourné 14 heures à - 35°C (tableau 25).

Tableau 25

Echantillon	K cP	n	$\eta_{a(100)}$ cP
Initial (I) (*)	5,649	0,993	5,465
C.M.1 - D.R.$_2$ aussitôt après congélation à - 35°C	12,660	0,967	10,875
C.M.$_1$ - Stockage 14 heures à - 35°C puis D.R.$_2$	13,395	0,967	11,883
C.M.$_1$ + Stockage 14 heures à - 35°C + post-congélation à - 70°C + D.R.$_2$	12,947	0,970	11,342

(*) Les résultats donnés dans ce tableau ne sont pas comparables à ceux qui sont présentés au tableau 23; les échantillons initiaux différaient d'1 cP sur K et 0,005 sur n.

C - LE STOCKAGE A DIFFERENTES TEMPERATURES ET A DIFFERENTS TEMPS DANS LES MEMES CONDITIONS QUE LA LYOPHILISATION

Des échantillons sont stockés à - 35, - 29, - 23, - 16 et - 8°C pendant 8, 12, 17 et 28 heures 30. Ces stockages sont réalisés dans des congélateurs dont les températures sont règlées par des thermostats. Avant ces traitements, les produits subissent la congélation C.M.$_2$, le stockage à - 35°C pendant 14 heures et la post- congélation à - 70°C, dans des conditions identiques à celles de la lyophilisation.

Le tableau 26 et la figure 27 présentent les résultats des mesures de viscosité faites sur les produits après stockage, décongélation (D.R.$_1$), séjour 14 heures à + 4°C comparés aux produits lyophilisés.

Echantillon	Température °C	Temps heures	K cP	n	η a(100) cP
initial-congélations	-	-	7,822	0,987	7,374
initial moyen-lyophilisations	-	-	5,222	0,998	5,170
décongelé	- 35	0	13,588	0,956	11,097
		8	26,500	0,951	18,480
		12	26,42	0,947	20,592
		17	31,805	0,951	25,357
		28.30	38,905	0,939	29,376
lyophilisé	- 35	28.30	11,760	0,993	11,387
décongelé	- 29	8	50,500	0,908	33,060
		12	52,540	0,903	33,550
		17	61,645	0,880	35,457
lyophilisé	- 29	17	12,912	0,992	12,445
décongelé	- 23	8	56,702	0,889	34,010
		12	73,790	0,862	39,156
lyophilisé	- 23	12	15,776	0,975	14,060
décongelé	- 16	8	489	0,685	114,550
lyophilisé	- 16	8	21,577	0,944	16,444
décongelé	- 8	8	1225	0,588	183,550
lyophilisé	- 8	8	260,60	0,827	117,490
décongelé	- 5	8	27,310	0,931	16,838
		12	82,610	0,948	41,050
		17	280,70	0,664	125,59
		28.30	608,0	0,667	239,61
lyophilisé	non	-	-	-	-

(*) Pour les échantillons stockés à - 5°C, une agitation manuelle permet d'éviter les phénomènes de surfusion au cours de la congélation.

Tableau 26 - Comparaison des mesures de viscosité faites sur les produits congelés et stockés à différentes températures avec celles des échantillons lyophilisés aux mêmes températures (les produits congelés ont subi C.M.2, post-congélation à - 70°C et D.R.1).

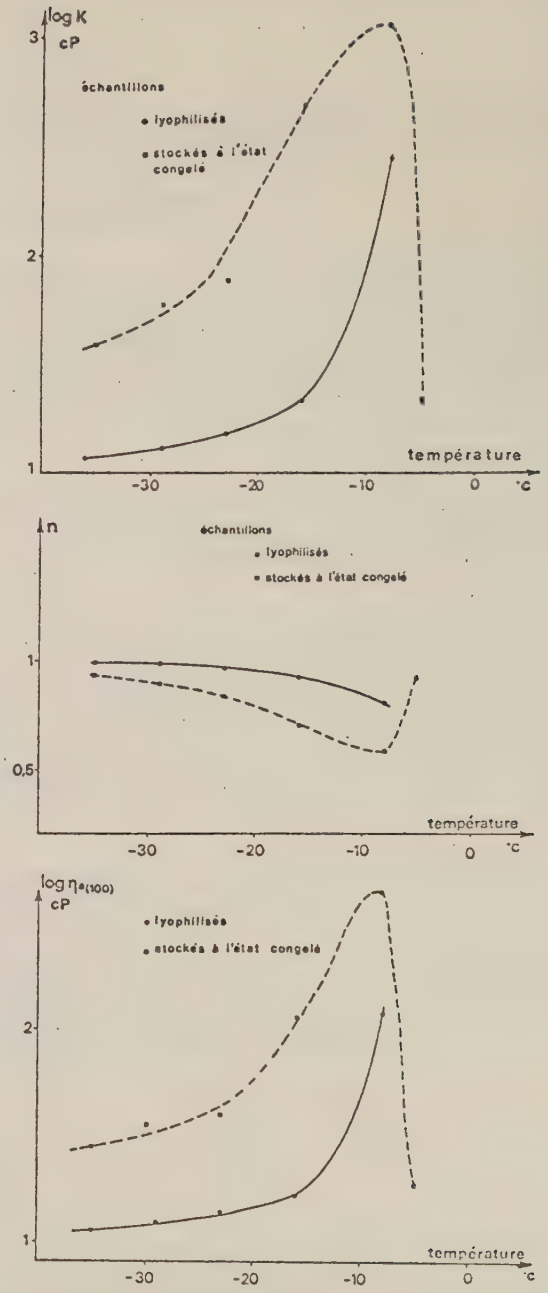


Figure 27 - Comparaison des mesures de viscosité faites sur les produits congelés et stockés à différentes températures avec celles des échantillons lyophilisés aux mêmes températures.

La figure 28 représente les modifications observées au niveau de $\eta_{a(100)}$ en fonction du temps de stockage, pour les différentes températures étudiées : les variations sont très rapides au début du stockage. L'allure de la courbe à - 5°C diffère de celle des produits congelés, ce qui confirme les observations de MORAN (1924), LOPEZ (1955) et POWRIE (1968) : au-dessus de - 6°C, les jaunes ne subissent pas le phénomène de gélation.

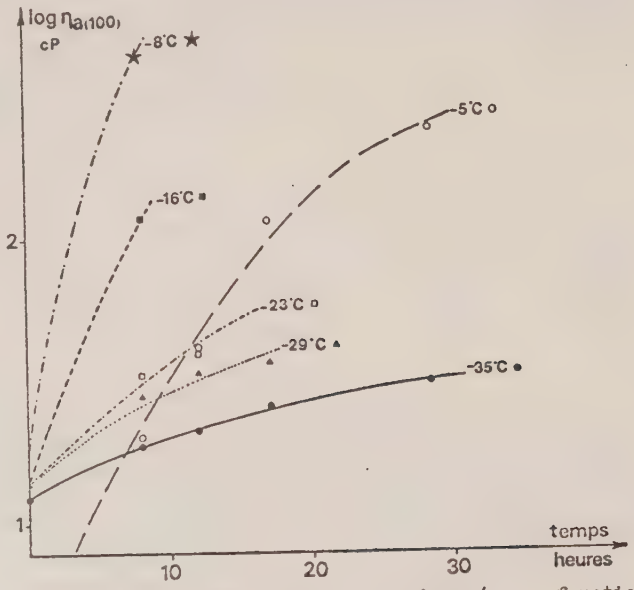


Figure 28 - Variations au niveau de $\eta_{a(100)}$ observées en fonction du temps du stockage à l'état congelé.

4.2. DISCUSSION

A - LES EFFETS DE LA CONGELATION

Les modifications dues au séjour du produit à l'état congelé sont faibles à - 35°C ; elles augmentent quand la température de congélation s'élève jusqu'à - 8°C (figures 27 et 28). L'augmentation de viscosité traduit ces altérations qui correspondent à l' agrégation des lipoprotéines.

La partie 5 sera consacrée à l'exploration de la variation de la quantité d'eau libre - donc de la concentration- en fonction de la température.

B - LES EFFETS DE LA LYOPHILISATION

- Le tableau 26 indique que les modifications après lyophilisation semblent plus faibles qu'après congélation ; bien plus, le produit lyophilisé à - 35°C est moins altéré que celui qui a subi la congélation et la post-congélation avant lyophilisation (tableaux 25 et 26). Or ces phénomènes ne sont pas dus au brassage au mixer du produit lyophilisé, ce brassage n'entraînant pas de modifications s'il est suivi d'un temps de repos de 14 heures à + 4°C. Ces résultats a priori surprenants s'expliquent par l'existence de mécanismes différents qui créent des dénaturations.

- En déshydratation, il y aurait libération des lipides internes des lipoprotéines. Ainsi JOSLIN (1954) et KLINE (1964) signalent que les lipides libres des jaunes desséchés sont facilement extraits par des solvants, alors que très peu de ces lipides sont extraits du jaune frais.

SCHLUTZ (1968) déshydrate du jaune d'oeuf en présence de sucre et explique l'action du saccharose sur les lipoprotéines (LDL) au cours de la lyophilisation : cette addition de sucre empêche la formation de lipides libres au cours de la déshydratation. Les phospholipides de la couche externe des micelles présentent une extrémité polaire ; au cours de la lyophilisation, l'eau est remplacée par le saccharose ajouté et il y a conservation de la structure. Sans sucre, les lipides sont libérés au cours de la lyophilisation ; les micelles sont détruites et l'eau de réhydratation n'a pas la possibilité de reconstituer les lipoprotéines détruits.

- Nous avons nous-mêmes observé visuellement des différences entre produits congelés - décongelés (dans les conditions minimales d'altération), et lyophilisés : le produit lyophilisé laisse un dépôt non homogène sur les parois du récipient qui le contient ; le produit congelé laisse un dépôt homogène ; quant au produit initial, il ne laisse pas de trace sur les parois du récipient. Bien plus, des mesures d'étalement sur des mayonnaises fabriquées à partir de ces trois jaunes montrent des différences dans les mesures d'étalement qui ne sont pas dans l'ordre des variations des mesures rhéologiques (figure 29).

La composition des mayonnaises est la suivante :

jaune dilué au demi	40 g
huile	125 g
moutarde	25 g
sel fin	1 g

Les produits sont brassés pendant 3 minutes au mixer ; l'expansion est identique dans les trois cas. Après un temps de repos de 4 heures dans un bain thermostaté à + 20°C, des mesures d'étalement sont réalisées en fonction du temps sur 100 g de mayonnaise.

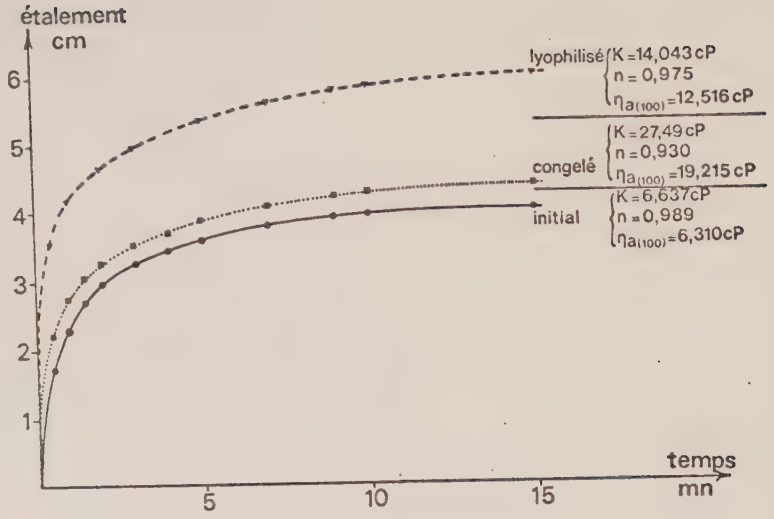


Figure 29 - Mesures d'étalement de mayonnaises

- Il est probable que ce mécanisme de libération des lipoprotéines n'exclut pas l'existence d'une agrégation entre les lipoprotéines. Cette agrégation est prépondérante aux températures supérieures à + 30°C : ainsi des lyophilisations réalisées avec apport de la chaleur par l'intermédiaire de la"couche sèche" indiquent que la viscosité augmente rapidement quand la température du thermocouple placé à la surface du produit varie de + 22°C à + 45°C.

L'agrégation existe déjà à des températures inférieures à 20°C. Ainsi un séjour aux deux températures de 0 et + 22°C d'un jaune à faible teneur en eau : 5 %, provoque des altérations qui se traduisent par une augmentation de la viscosité et du caractère pseudoplastique (tableau 30).

Tableau 30

Température de stockage °C	Humidité %	Temps heures	K cP	n	ηa(100) cP
Produit initial	-	-	6,324	0,987	5,957
Produit lyophilisé à - 35°C	-	-	11,76	0,993	11,387
0	5	* 0	12,775	0,962	10,724
		8	21,276	0,943	16,364
		16	32,135	0,936	23,932
22	5	0	32,402	0,923	22,729
		8	53,655	0,910	35,45
		16	97,429	0,880	56,065
22 **	1,3	8	20,37	0,955	16,557

* Les échantillons stockés à 0°C sont immédiatement réhydratés à la fin du stockage avec de l'eau à 0°C.

** Lyophilisation réalisée à - 35°C avec un palier de sublimation très long (55 heures).

4.3. CONCLUSION

La congélation, comme la déshydratation, entraîne des modifications. Ces modifications sont différentes selon le processus examiné : congélation ou déshydratation.

Puisque les conditions de déshydratation sont très proches (durée, température) pour les différentes expériences, on peut supposer que l'effet "déshydratation"est identique pour tous les échantillons et que les modifications observées entre échantillons sont dues essentiellement au facteur "température de sublimation". Or la variation de température de sublimation peut se traduire a priori par une variation dans les concentrations interstitielles. La partie qui suit tente de déterminer l'importance de ces variations.

CINQUIEME PARTIE

ETUDE DE L'ETAT PHYSIQUE DU JAUNE D'OEUF A BASSE TEMPERATURE

Les premières déterminations de concentration des solutions interstitielles ont été faites par cryométrie par NEMITZ (1964) sur du blanc d'oeuf : la technique est toutefois délicate : les phénomènes de surfusion risquent en effet de fausser la détermination. Cet incident est supprimé lorsque l'échantillon est réchauffé après avoir été congelé ; c'est pourquoi nous avons retenu la technique de l'analyse thermique différentielle, ou A.T.D., qui permet de détecter les changements d'état ainsi que les variations de chaleur spécifique d'un échantillon lorsque, refroidi, il est soumis à une élévation de température.

L'A.T.D. tire son nom de son principe puisqu'elle consiste à suivre l'évolution de la différence de température Δt entre l'échantillon à analyser et une substance de référence, placés dans des conditions identiques de refroidissement et de réchauffement.

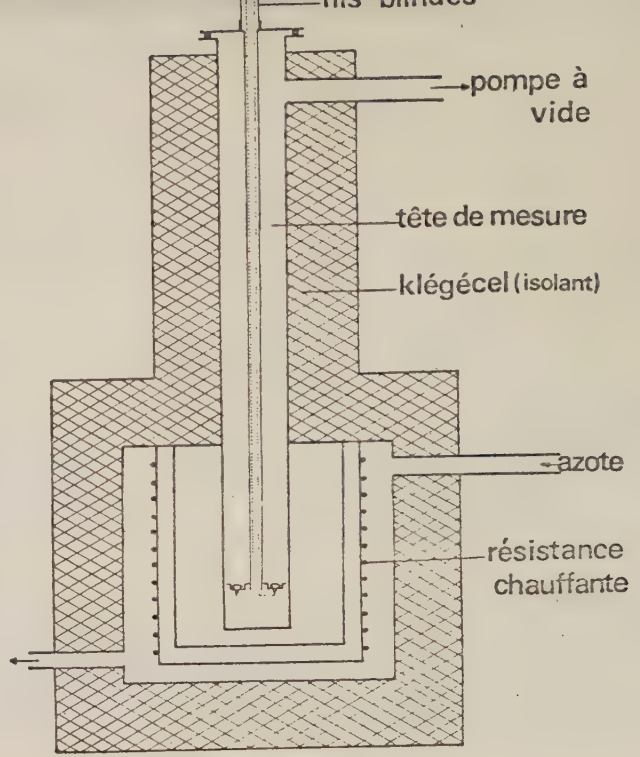
La sensibilité de la détection augmentant quand la quantité d'échantillon diminue (MAZIERES - 1961, PARDUCCI et DUCKWORTH - 1972), un appareil de micro A.T.D. a été conçu au laboratoire en collaboration avec le Centre d'Etudes Cryogéniques de Grenoble (figure 31a).

5.1. L'ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE

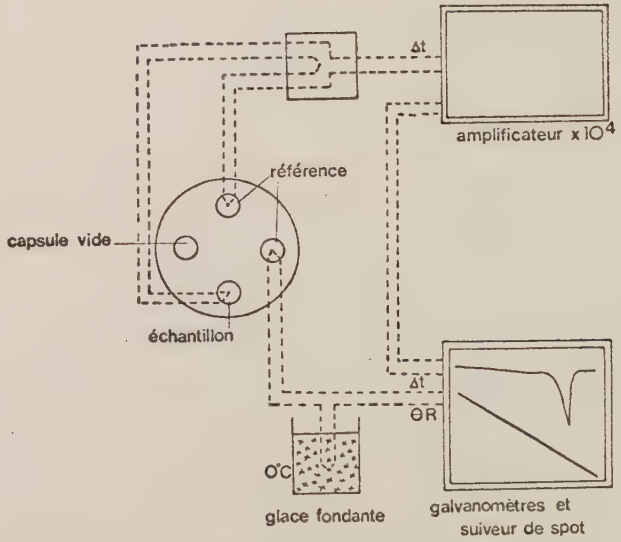
A - L'APPAREILLAGE

a/ La tête de mesure (figure 31b) comprend :

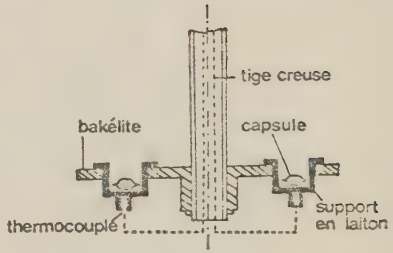
- Les thermocouples de référence et différentiel (chromel - alumel - diamètre 0,1 mm) engagés dans la base des porte-échantillons et porte-références (en laiton) solidaires d'une plaque de bakélite, elle-même fixée à une tige creuse.



a - schéma de l'appareil



c - schéma du montage



b - la tête de mesure

Figure 31 - L'Analyse Thermique Différentielle

- Les capsules en aluminium (au nombre de quatre) de 0,03 cm^3 posées sur les porte-échantillons et porte-références. Deux capsules contiennent la substance de référence, la troisième l'échantillon (20 mg environ) et la quatrième sert à équilibrer le système.
Les capsules sont hermétiquement fermées par sertissage sous presse (Du Pont de Nemours).

b/ Les enregistreurs (figure 31c).

Le thermocouple de mesure de la température est relié directement à un galvanomètre (Vérispot-SEFRAM). En revanche, le signal Δt est amplifié (Amplispot-SEFRAM) et reçu sur un galvanomètre. Un enregistreur suiveur de spot à deux directions (photodyne SEFRAM) donne en fonction du temps d'une part Δt et d'autre part la température de la référence. Les sensibilités obtenues sur le papier sont les suivantes :

température = 24 μvolt/mm
Δt = 0,03 μvolt/mm

c/ La tête de mesure est placée à l'intérieur d'une cavité qui peut être :

- Mise sous vide ou sous atmosphère contrôlée.

- Refroidie par évaporation d'azote liquide à l'intérieur d'une enceinte à triple paroi en laiton, entourant la tête de mesure. Cette circulation d'azote est obtenue par une canne de pressurisation électrique, fixée sur un récipient TC 25, L'AIR LIQUIDE.

- Réchauffée au moyen d'un fil thermocoax enroulé autour de la paroi interne de l'enceinte en laiton qui constitue le four.

B - PROTOCOLE

- L'échantillon pesé sur une microbalance (ℳ 21 N - SETARAM) est placé sur le porte-échantillon.

- La cellule est refroidie : la vitesse de refroidissement a été fixée à 24°C/mn (entre 0 et - 100°C) figure 32a. Elle correspond à un refroidissement très rapide et demande une circulation continue d'azote liquide.

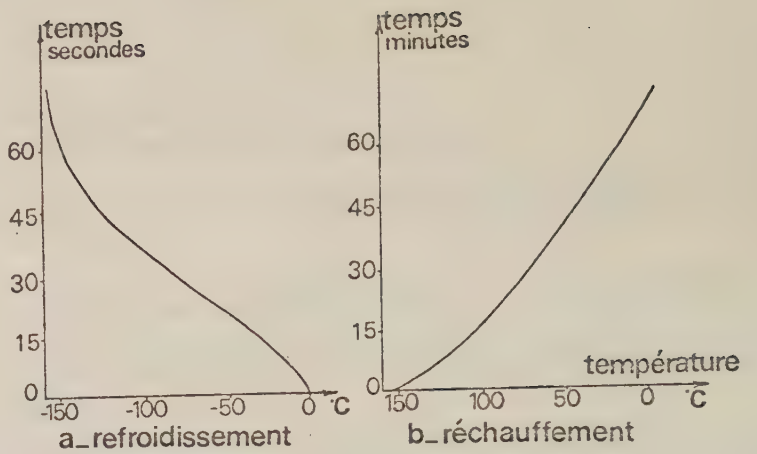


Figure 32 - Les vitesses de refroidissement et de réchauffement au cours de l' A.T.D.

La cellule refroidie à - 150°C est alors mise sous vide jusqu'à 0,1 Torr et remplie d'hélium jusqu'à une pression de 550 mm de mercure, à - 150°C. L'amplitude des pics dépend de la composition de l'atmosphère au cours du réchauffement. L'hélium, comparé à l'air ou au vide, permet d'obtenir une excellente ligne de base, même si l'amplitude des pics est réduite par suite de son coefficient de conductibilité thermique élevé (figure 33).

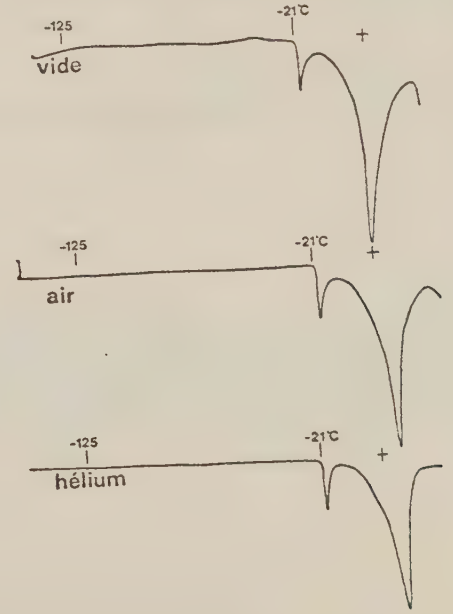


Figure 33 - Influence de l'atmosphère sur la ligne de base de Δt

Au cours du réchauffement, la pression dans la cellule remonte à 720 mm de mercure ; cette dépression finale est encore suffisante pour permettre aux joints d'être écrasés et d'éviter l'entrée d'humidité (présente dans l'air ambiant).

- Lorsqu'à - 150°C le Δt devient égal à zéro, le fil thermocoax est alimenté. Outre l'atmosphère de la cellule, certains paramètres commandent les caractéristiques (sensibilité et résolution) de la courbe d'A.T.D. :

a/ La vitesse de réchauffement : la tension d'alimentation du fil thermocoax peut être affichée à une valeur constante ou variable; dans ce cas, elle est commandée par un programmateur à came (CHAUVIN-ARNOUX), utilisant comme détecteur un thermocouple fer - constantan placé à la base du four. Avec la programmation, la vitesse de réchauffement est uniforme.

Un compromis doit être réalisé entre une vitesse rapide et lente : lorsque la vitesse est lente, la ligne de base et la précision (appréciée par le décalage de température entre le minimum du pic de fusion de la glace et 0°C) sont correctes ; lorsque la vitesse augmente (figure 34), la ligne de base s'incurve et la précision diminue. C'est pourquoi nous avons travaillé à la vitesse 2,3°C/mn (figure 32b).

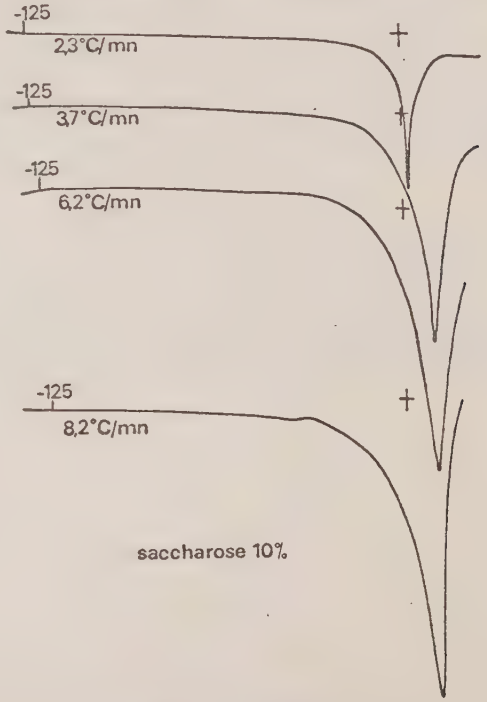


Figure 34 - Influence de la vitesse de réchauffement

b/ La substance de référence

Elle doit posséder les qualités suivantes :

- ne pas présenter de variations perceptibles de chaleur spécifique dans la zone - 150 à + 20°C. De ce fait, l'eau et l'huile silicone ont été éliminées ;

- être stable dans le temps, de manière à ce qu'elle puisse être laissée en place au cours des manipulations ;

-ne pas être hygroscopique:l'étanchéité de la capsule peut toujours présenter quelques défauts (d'où élimination de l'alumine et de la poudre d'argent).

Finalement les meilleurs résultats ont été obtenus avec des capsules vides. C'est pourquoi cette dernière "référence" a été retenue (figure 35).

Figure 35 - A.T.D. avec des capsules vides

c/ Remarque :

Si des précautions spéciales ne sont pas prises pour protéger les fils de couple depuis les soudures jusqu'à l'enregistreur, les courbes Δt en fonction de t présentent un "bruit de fond" (dents de scie) perturbant l'interprétation (MAZIERES - 1961). Les parasites sont éliminés au moyen de fils de cuivre blindés raccordés aux fils des couples à la sortie de la cellule de mesure, le blindage étant relié à la masse du circuit de mesure.

5.2. A.T.D. DU JAUNE D'OEUF (figure 36)

Les courbes d'A.T.D. du jaune d'oeuf pur ou dilué, comparées à celles qui sont données dans la bibliographie sur le glycérol, les sucres, l'éthylène - glycol, le plasma et le blanc d'oeuf (REY - 1964, MALTINI - 1972, PARDUCCI - 1972, EDRON - 1972, SIMATOS et al.- 1975 et BARTHELEMY - 1975) présentent les accidents suivants :

1 - Un accident G_1 indiquant un changement de chaleur spécifique de l'échantillon : au cours du refroidissement rapide, une partie de l'eau des systèmes interstitiels est solidifiée à l'état amorphe ; au cours du réchauffement cette "phase vitreuse" évolue en une transition de second ordre.Sur le jaune d'oeuf pur, cette transition est située aux alentours de - 90°C et sur le jaune dilué vers - 80°C.

2 - Un pic endothermique de fusion M_3 à une température supérieure à 0°C : il correspond à la fusion de graisse.

3 - Un grand pic endothermique de fusion qui va de AM à M_1. Sur ce pic, trois accidents sont nets :

. M_1 sommet du pic de fusion ; il correspond à la température de congélation commençante conformément à la loi de RAOULT.

. D_1 pic exothermique; il correspond à un phénomène analogue à une recristallisation : il disparaît lors d'un traitement thermique (figure 37).

. M_2 pic endothermique est probablement dû à la fusion de la matière grasse (RIEDEL - 1957) : en effet, il disparaît lorsque la poudre de jaune d'oeuf est dégraissée à l'éther de pétrole et désorbée à $2 .10^{-2}$ Torr à + 20°C pendant 12 heures (figure 38).

En outre, le pic de fusion de la glace présente deux autres accidents :

. AM (- 35°C) correspond au phénomène "d'ante melting" décrit par MAC KENSIE (1966).

. IM est la température de fusion franche ; sur la courbe du jaune d'oeuf, IM est masqué par le début de la fusion de graisse (M_2) mais cette fusion franche est nette sur la courbe du jaune dégraissé présentée figure 38.

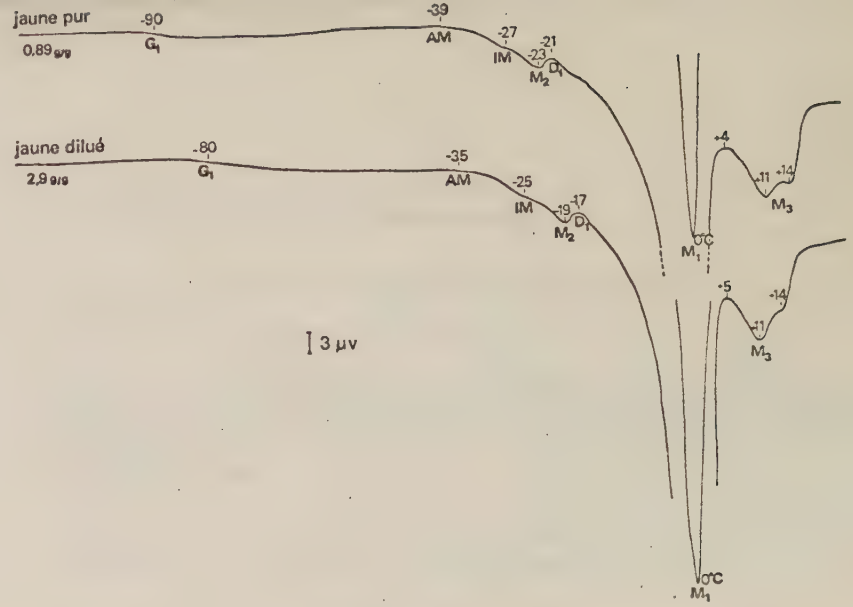


Figure 36 - A.T.D. de jaune d'oeuf pur et dilué.

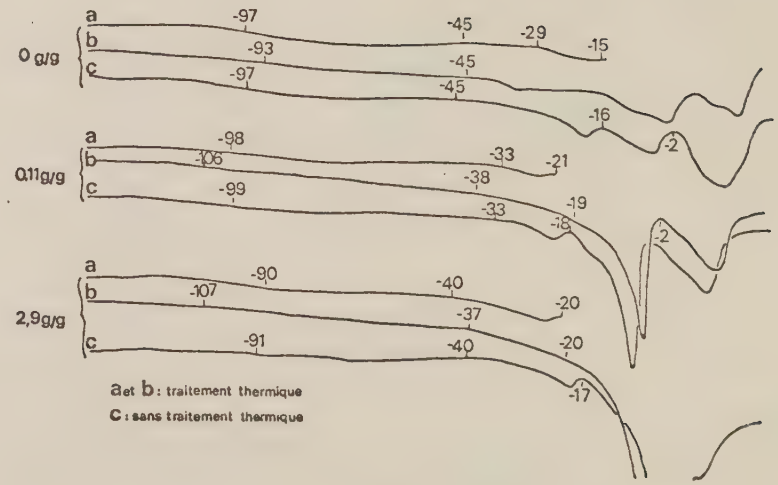


Figure 37 - Influence du traitement thermique.

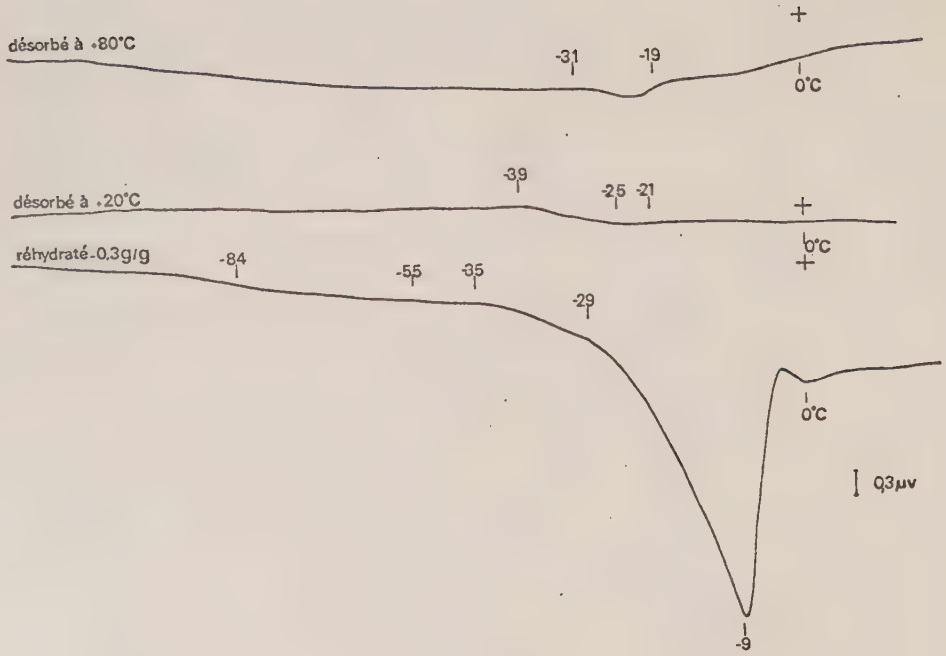


Figure 38 - A.T.D. de jaune d'oeuf dégraissé.

5.3. ANALYSE QUANTITATIVE DE L'EAU PAR A.T.D.

A - A.T.D. DE JAUNE D'OEUF A DIFFERENTES TENEURS EN EAU

(< 2,9 g d'eau par gramme de matière sèche)

Deux séries d'A.T.D. sont faites, l'une (figure 39) par addition de quantités d'eau connues à du produit sec désorbé, dont l'humidité résiduelle est déterminée par la méthode de KARL FISCHER, l'autre (figure 40) par déshydratation de produit pur sous vide partiel en présence d'anydride phosphorique.

Pour les premières, la teneur en eau (g d'eau par gramme de matière sèche) est connue par l'expérience ; pour la seconde, elle est calculée après détermination de l'extrait sec (72 heures sous vide à + 80°C).

- Mesure de la température de fusion :

Les températures de fusion A.M. et I.M. sont portées graphiquement en fonction de la quantité d'eau présente dans l'échantillon, de même que les températures du sommet des pics M_1 (figure 41).

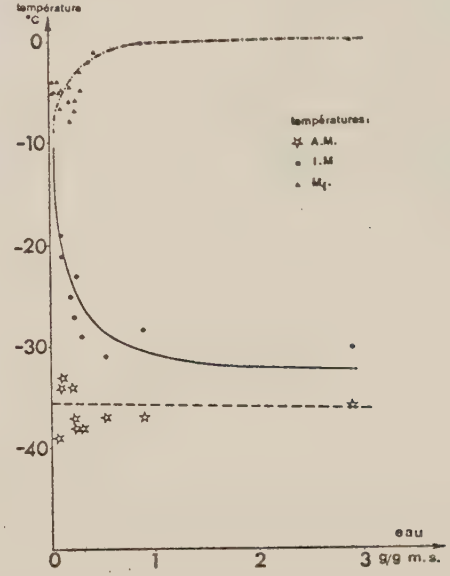


Figure 41 - Températures AM, IM et M1 en fonction de la concentration

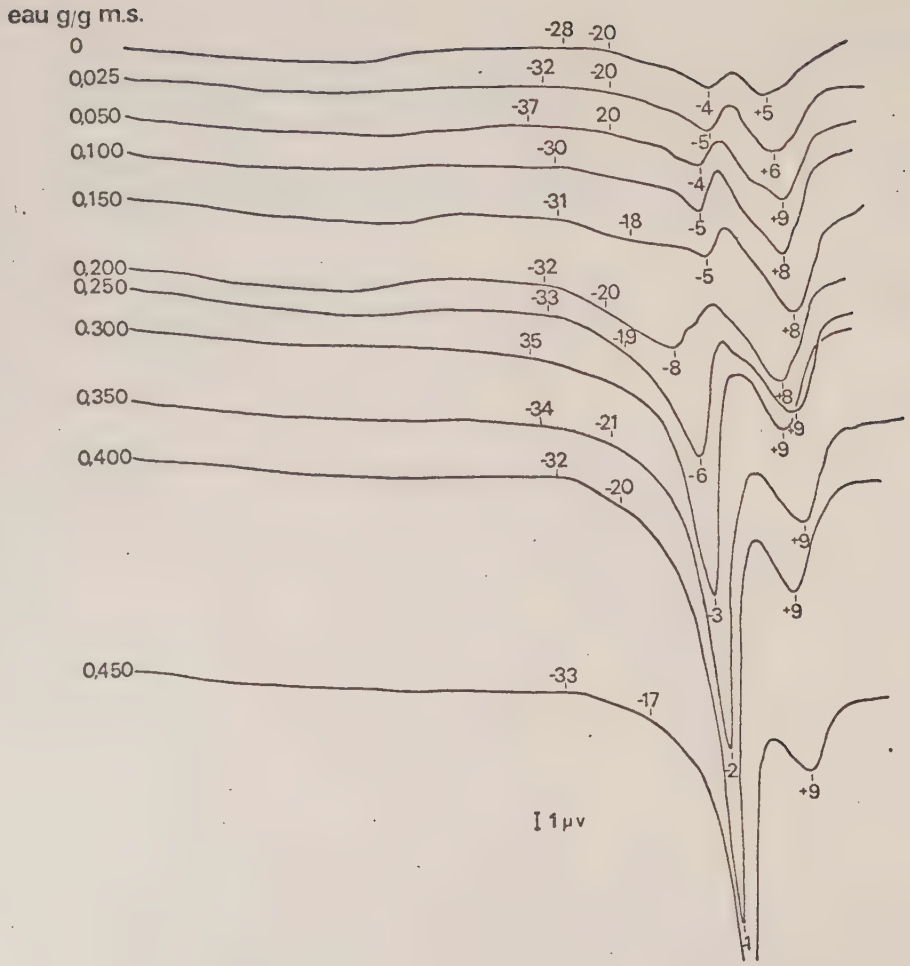


Figure 39 - A.T.D. de jaune d'oeuf à différentes teneurs en eau (addition d'eau).

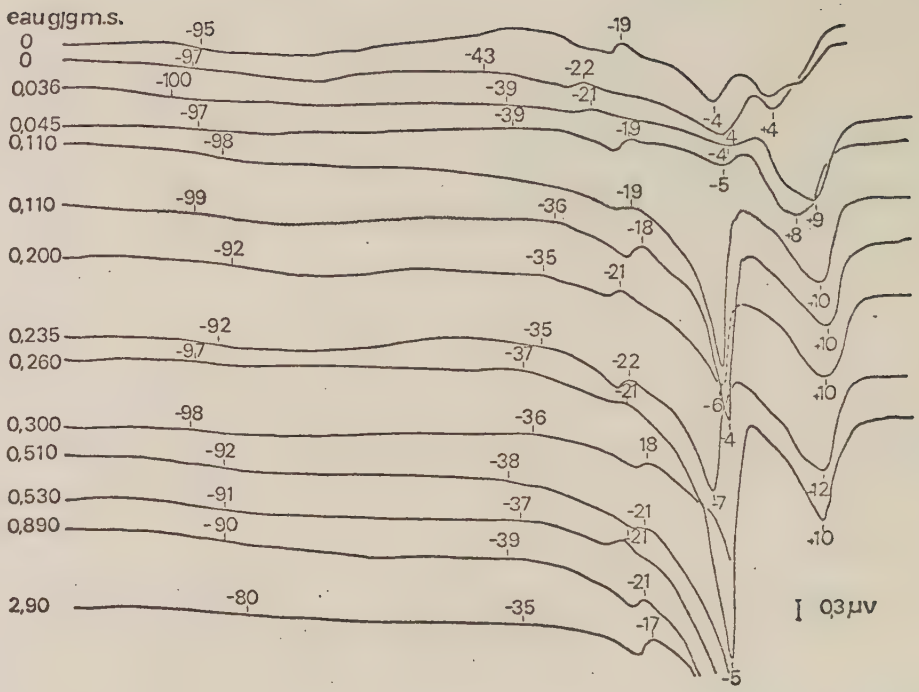


Figure 40 - A.T.D. de jaune d'oeuf à différentes teneurs en eau (désorptio

La mesure des températures de fusion pour les échantillons à **forte** teneur en eau est trop imprécise (par suite de la capacité calorifique trop importante de la cellule) pour permettre le calcul des concentrations interstitielles à partir des températures de fusion.

C'est pourquoi la proportion de fusion interstitielle a été déterminée quantitativement par l'intermédiaire de la surface des pics de fusion de la glace.

- Surface du pic de fusion :

Elle est déterminée au moyen d'un planimètre et calculée comme le montre la figure 42.

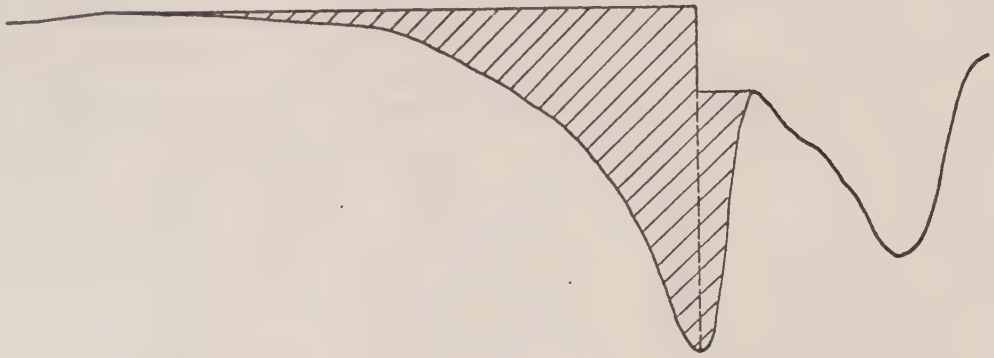


Figure 42 - Mesure de la surface du pic de fusion

Puis la surface est rapportée à une même quantité de matière sèche. L'évolution de la surface du pic de fusion en fonction de la teneur en eau est portée graphiquement figure 43. Pour de faibles teneurs en eau, (< 0,1 g/g) la surface est indépendante de la teneur en eau; elle correspond à la fusion de la matière grasse.
Pour des teneurs en eau supérieures à 0,2 g/g la surface du pic est proportionnelle à la quantité d'eau présente dans l'échantillon. L'intersection de cette droite avec l'axe des x permet d'approcher la valeur de la quantité d'eau non congelable : elle est voisine de 0,17 g d'eau par gramme de matière sèche (0,116 g/g KALOYEREAS - 1949). Elle peut être aussi rapportée à la quantité de protéines : 0,38 g d'eau non congelable pour 1 gramme de jaune d'oeuf séché (RIEDEL - 1957 : 0,4 g/g et pour le blanc d'oeuf 0,4 RIEDEL - 1964, 0,6 PICHEL - 1965).
La surface du pic étant proportionnelle à la quantité d'eau présente dans l'échantillon, ceci démontre que l'A.T.D., dans nos conditions opératoires, permet de déterminer les quantités de glace fondue.

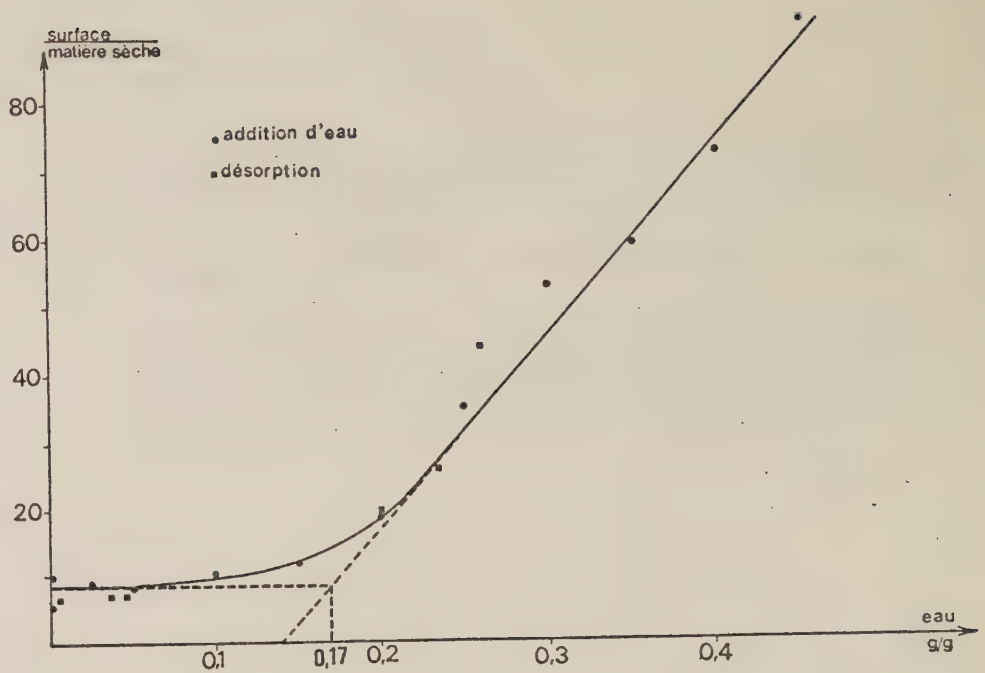


Figure 43 - Surface du pic de fusion en fonction de la quantité d'eau présente dans l'échantillon

B - A.T.D. DE JAUNE D'OEUF DILUE A 50 % - DETERMINATION DE LA QUANTITE D'EAU LIQUIDE A DIFFERENTES TEMPERATURES.

Puisque la surface du pic de fusion est proportionnelle à la quantité de glace fondue, l'A.T.D. peut renseigner sur l'état du produit congelé, donc sur la quantité d'eau fondue en fonction de la température du produit et la concentration des liquides interstitiels.

Une A.T.D. de jaune d'oeuf dilué (produit utilisé pour les lyophilisations présentées chapitre III) est enregistrée avec une vitesse rapide de déroulement de papier afin d'augmenter la précision des calculs. La surface est découpée par intervalles de 5°C.

A la sensibilité utilisée pour enregistrer la courbe d'A.T.D., la matière grasse est négligeable puisqu'elle ne représente que les 0,1 % de la surface.

A partir de la proportion d'eau fondue aux différentes températures, il est possible de calculer la quantité d'eau fondue au cours des différents paliers de sublimation ou de congélation et de calculer la concentration des solutions interstitielles en fonction de la température.

h	=	N	+	G	+	I
teneur en eau		eau non congelable		glace		eau interstitielle

Le tableau 44 et la figure 45 présentent ces résultats.

Tableau 44

Température °C	% d'eau fondue pour 100 g eau congelable	S_θ concentration interstitielle %
0	100	25,7
- 5	26,87	53,32
- 10	13,01	66,93
- 15	7,77	74,06
- 20	4,30	79,81
- 25	1,88	84,26
- 30	0,28	87,41
- 35	0	89

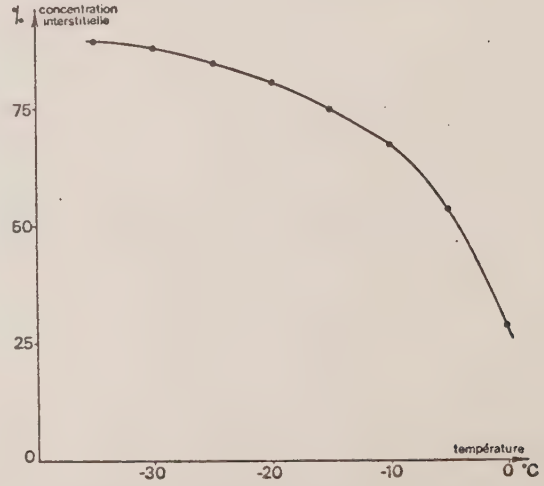


Figure 45 - Concentration interstitielle en % en fonction de la température

5.4. CONCLUSION

On admet que lorsque la concentration des solutions interstitielles augmente, la vitesse de dénaturation et d' agrégation des lipoprotéines augmente. On devrait donc s'attendre à ce que les dénaturations augmentent quand la température de sublimation s'abaisse.

Or les données expérimentales obtenues sont en contradiction avec cette conclusion.

Cette contradiction s'explique par l'intervention du paramètre "température". On sait en effet que la vitesse d'une réaction diminue quand la température diminue. Si nous assimilons l' agrégation des lipides à une réaction, les données expérimentales s'expliquent par un effet prépondérant du paramètre "température" comparé au paramètre "concentration".

CONCLUSION

Le jaune d'oeuf frais présente un comportement rhéologique pseudoplastique de type Ostwald. Au cours de la congélation ou de la lyophilisation, des modifications dans la structure se traduisent au niveau des mesures rhéologiques par une augmentation de la viscosité apparente et de la pseudoplasticité ; de plus les produits deviennent thixotropes.

La lyophilisation semble diminuer l'intensité des altérations provoquées par la congélation : ainsi un échantillon lyophilisé à une température de - 35°C présente une viscosité apparente plus faible que le produit congelé à - 35°C ainsi qu'une valeur de l'indice de pseudoplasticité plus proche de 1 que le produit congelé. Ce phénomène est probablement dû à ce que la déshydratation entraîne la formation de lipides à partir des lipoprotéines qui s'étaient agrégées en cours de congélation. Toutefois, si les altérations sont appréciées à l'aide d'autres critères que les paramètres rhéologiques, le produit lyophilisé semble davantage modifié que le produit congelé : ainsi les mesures d'étalement sur une mayonnaise fabriquée à l'aide de jaune d'oeuf donnent l'ordre suivant, différent de celui obtenu à partir des mesures rhéologiques :

produit initial ⟶ produit congelé ⟶ produit lyophilisé.

Le même phénomène est observé pour l'homogénéité : le produit lyophilisé réhydraté est moins homogène que le jaune congelé qui, lui-même, est moins homogène que le produit initial.

La température de sublimation en cours de dessiccation est un paramètre d'une grande importance : quand la température de sublimation diminue, les modifications diminuent. Ce phénomène s'explique par un double effet de la variation de température :

d'une part, la diminution de la température entraine une augmentation de la concentration des solutions interstitielles : ainsi entre - 8 et - 35°C, la concentration passe de 61,5 à 29 %. Si nous admettons que la vitesse d'agrégation des lipoprotéines est directement proportionnelle à la concentration (réaction d'ordre 1), la vitesse d'agrégation est multipliée par un facteur voisin de 1,5. Si la réaction est d'ordre 2, le facteur multiplicatif est voisin de 2,2.

d'autre part, la diminution de la température entraîne par elle-même une diminution de la vitesse d'agrégation : pour la même variation de température que ci-dessus (de - 8 à 35°C), la vitesse est divisée par un facteur compris entre 5 et 6 si nous posons que le q_{10} de la réaction d'agrégation est voisin de 2.

Puisque ce second effet est supérieur en valeur au premier effet, il est logique que les modifications à - 35°C soient moins importantes qu'à - 8°C. Il y a donc un effet bénéfique de la diminution de la température.

On remarquera que cet effet est d'autant plus important que la température est plus basse puisque la variation de la concentration des solutions interstitielles devient de plus en plus faible quand la température diminue.

Inversement quand la température est proche de 0°C - plage de température que ne correspond pas à une zone de température de cryodessiccation mais à une zone éventuellement de stockage à froid et nécessairement de refroidissement lors de la congélation-, l'effet de l'augmentation de la concentration dû à la cristallisation de l'eau devient prépondérant devant l'effet "abaissement de la température", c'est pourquoi les altérations tendent à augmenter entre 0°C et - 5°C. Par suite la courbe des altérations en fonction de la température de congélation présente un aspect très caractéristique avec la présence d'un maximum.

BIBLIOGRAPHIE

1 - P. BARTHELEMY - 1975 - Contribution à l'étude du phénomène d'affaissement de structure au cours de la lyophilisation des jus de fruits.
Mémoire E.N.I.T.A. Dijon.

2 - G. BEKE - 1967 - The Effect of the sublimation temperature on the rate of the freeze-drying process and upon the volumetric change in meat muscle tissue.
I.I.F. Madrid - 3 - p. 969-980.

3 - G. BEKE - 1973 - The Effect of the sublimation temperature on the volumetric change in meat muscle tissue.
XIIème Congrès International du Froid - 3 - p. 955-958

4 - R.L. BOHON, W.T. CONWAY - 1972 - D.T.A. Studies on the glycerol water system.
Thermochimica Acta - 4 - p. 321-341.

5 - E. BONJOUR, M. COUACH, D. SIMATOS - 1974 - Etude de la cristallisation de solutions aqueuses de sérum lyophilisé au moyen de l'analyse calorimétrique différentielle.
Revue Générale du Froid - 150 - 151.

6 - J.J. CORNFORD, T.L. PARKINSON, J. ROBB - 1969 - Rheological characteristics of processed whole egg.
J. of food Technology - 4 - p. 353-363.

7 - R.B. DUCKWORTH - 1971 - Differential thermal analysis of frozen foods systems : the determination of unfreezable water.
J. of food Technology - 6 - p. 317-327.

8 - R.B. DUCKWORTH, G.M. SMITH - 1963 - The environment for chemical change on dried and frozen foods.
Proceding of the Nutrition Society - 22 - p. 182-1891.

9 - O. FENNEMA, W. POWRIE, E. MARTH - 1973 - Low - temperature preservation of foods and living matter.
Dekker éditeur - p. 264-281.

10 - J.M. FLINK - 1973 - The influence of freezing conditions on the properties of freeze dried coffee.
Cours Internationaux de lyophilisation - Burgenstock.

11 - J.M. FLINK, M. KAREL - 1970 - Retention of organic volatiles in freeze-dried solutions of carbohydrates.
J. agr. food Chem. - 18 - p. 295-297.

12 - J.M. FLINK, M. KAREL - 1972 - Mechanisms of retention of organic volatils in freeze-dried systems.
J. of food Technology - 7 - p. 199-211.

13 - J.A. GOLBITH, M. KAREL, G. LUSK - 1964 - The role of food science and technology in the freeze deshydratation of foods in:
L. REY - Aspects théoriques et industriels de la lyophilisation.
Herman éd. p. 527-553.

14 - R.J. HASIAK, D.V. VADEHRA, R.C. BAKER, L. HOOD - 1972 - Effet of certain physical and chemical treatments on the microstructure of egg yolk.
J. of food Science - 37 - p. 913-917.

15 - G. HASL, H. PAULY - 1971 - Kabrische Eigenschafter der gebundenen Wassers in Proteinlösungen.
Biophysik - 7 - p. 283-254.

16 - J. JOHNSON and coll - 1964 - Process for producing freeze-dried coffee of improved color.
Canadian Patent - n° 770560.

17 - N. JOUANY - 1972 - Contribution à l'étude des propriétés rhéologiques du jus d'orange.
Mémoire I.B.A.N.A. Dijon.

18 - J. KINGS - 1971 - Freeze-drying of foods.
C.R.C. Press.

19 - E. KITTNAR, H. SRBOVA - 1965 - Influence des variations de l'état physique des différents constituants d'un matériel biologique sur sa qualité finale après lyophilisation
Bull. I.I.F. - Commission XXXVI - p. 665-669 - Tchécoslovaquie.

20 - CH. LEA, J.C. HANKE - 1952 - The influence of water on the stability of lipovitellin and the effects of freezing and of drying
Biochem. J. - 52 - p. 105-114.

21 - J.E. LOVELOCK - 1957 - The denaturation of lipid-protein complexes a cause of domage by freezing.
Proc. Roy. Soc. Biol. - 147 - p. 427-433.

22 - A. MAC KENSIE - 1966 - Basics principles of freeze-drying for pharmaceuticals.
Bull. parenteral. drug. ass. - 4 - p. 101-129.

23 - E. MALTINI, G. ANSELMI - 1973 - Comportamento termico dei succhi di agrumi allo stato congelato.
Sci. Technol. Alim. - p. 291-297.

24 - C. MAZIERES - 1961 - Etude sur microéchantillon, des phénomènes thermiques liés aux transformations structurales.
Thèse d'Etat - Paris.

25 - M. MEDAS, D. SIMATOS - 1971 - Lyophilisation et reconstitution des framboises : influence de la composition chimique et et de la variété.
XIIIème Congrès International du Froid - 3 - p. 605-610.

26 - S. MIZRAHI, Z. HERK - 1970 - Flow behaviour of concentred orange juice.
J. of Text. Studies - 1 - p. 342-355.

27 - S. MIZRAHI, Z. BERK - 1972 - Flow behaviour of concentred orange juice : mathematical treatment.
J. of Text. Studies - 3 - p. 69-79.

28 - P.G. MORESU, J. HAUT - 1971 - Cryoophtalmologie.
Masson et Cie - p. 42-52.

29 - T. MOREIRA - 1975 - Communication personnelle - E.N.S.B.A.N.A. Dijon.

30 - G. NEMITZ - 1963 - Die Gefriertrocknung von Lebensmitteln.
D. Lebensmitt. Rdsch - 1 bis - p. 1-4.

31 - H.H. PALMER, K. IJICHI, S. CINLMOAT, H. ROFF - 1969 - Salted egg yolks : 1/ Viscosity and performance of pasteurized and frozen samples.
2/ Viscosity and performance of acidified, pasteurized and frozen samples.
J. of food Technology - 23 - p. 1480-1488.

32 - H.H. PALMER, K. IJICHI and H. ROFF - 1970 - Partial thermal reversal of gelation in thawed egg yolk products.
J. of food Science - 35 - p. 403-406.

33 - L.G. PARDUCCI, R.B. DUCKWORTH - 1972 - Differential thermal analysis of frozen foods systems - Micro scale studies on egg white cod and celery.
J. of food Technology - 7 - p. 423-430.

34 - W.D. POWRIE, H. LITTLE, A. LOPEZ - 1963 - Gelation of egg yolk.
J. of food Science - 28 - p. 38.

35 - L.R. REY - 1959 - Conservation de la vie par le froid.
Herman.

36 - L.R. REY - 1960 - Traité de lyophilisation.
Herman - p. 1-54 et 263-278.

37 - J. REICHEL - 1939 - Brevet n° 20.969 - J.U.S. - Pat. Rev.

38 - L. RIEDEL - 1957 - Kalorimetrische Untersuchungen über das Gefrieren von Eiklar und Eigelb.
Kältetechnik - 9 - p. 342-345.

39 - A. SAARI, N.D. POWRIE, O. FENNEMA - 1964 - Influence of freezing egg yolk plasma in the properties of low density lipoproteins.
J. of Food Science - 29 - p. 762-765.

40 - Y. SATO, T. AOKI - 1975 - Influences of various salts on gelation of low density lipoprotein (Egg Yolk) during its freezing and thawing.
Agricult. Biol. Chem. - 39 - p. 29-35.

41 - F. SAUVAGEOT, P. BELEY, A. MARCHAND et D. SIMATOS - 1969 - Quelques données expérimentales sur le comportement au cours de la cryodessiccation des composés volatils de jus de fruits
Annexe 1969.9 - Bull. I.I.F. - p. 133-149 - C.X Paris.

42 - J.R. SCHULTZ, H. SNYDER and R.H. FORSYTHE - 1968 - Codried carbohydrates effect on the performance of egg yolk solids.
J. of food Science - 33 - p. 507-513.

43 - D. SIMATOS - 1971 - Pression de vapeur saturante des produits alimentaires congelés.
Revue Générale du Froid - 403 - p. 183-185.

44 - D. SIMATOS, G. BLOND, P. DAUVOIS, F. SAUVAGEOT - 1974 - La lyophilisation, Principes et Applications.
Collection de l'A.N.R.T.

45 - D. SIMATOS, M. FAURE, E. BONJOUR et M. COUACH - 1974 - Differential thermal analysis and differential scanning calorimetry in the study of water in foods.
in
Water Relations of foods.
Symposium IUFOST - Glasgow - Acad. Press éditeur.

46 - D. SIMATOS, M. FAURE, E. BONJOUR et M. COUACH - 1975 - The physical state of water and low temperature in plasma with different water contents as studied by differential thermal analysis and differential scanning calorimetry
Cryobiology - 12 - p. 202-208.

47 - P.S. SOLIMAN, L. VAN DER BERG - 1971 - Factors affecting freeze aggregation of lipoprotein.
Cryobiology - 8 - p. 265-270.

48 - W. SPIESS - 1964 - Qualitäts verrandergen bei der Gefriert trocknung von Obst und Gemüse.
Kälte technik - 16 - p. 349-368.

49 - H.A.C. THIJSSEN - 1975 - Effect of process conditions in freeze-drying on retention of volatils compounds.
Freeze-drying and advanced Food Technology - p. 373-425
Acad. Press.

50 - A. VOILLEY, F. SAUVAGEOT, D. SIMATOS - 1971 - Coefficient de volatilité relative et rétention au cours de la lyophilisation de quelques alcools.
XIIIème Congrès International du Froid - 3 - p. 639-647

51 - N. I. WOLFE, M.E. ZABIK - 1968 - Comparison of frozen, foam-spray-dried, freeze-dried and spray dried eggs.
Baked custards prepared from eggs with added corn syrup solids.
J. of food Technol. - 22 - p. 136-142.

52 - M.E. ZABIK - 1968 - Comparison of frozen, foam-spray-dried, freeze-drie and spray dried eggs.
Gels made with milk and albumen or yolk containing corn syrup solids.
J. of food Technol. - 22 - p. 131-135.

53 - M.E. ZABIK, J.E. FIGA - 1968 - Comparison of frozen, foam-spray-dried, freeze-dried and spray dried eggs.
Gels prepared with milk and whole eggs containing corn syrup solids.
J. of Food Technol. - 22 - p. 119-125.

54 - M.E. ZABIK, S.L. BROWN - 1969 - Comparison of frozen, foam-spray-dried, freeze-dried and spray dried eggs.
Foaming ability of whole eggs and yolks with corn syrup solids and albumen.
J. of food Technol. - 23 - p. 128-132.

* 55 - C.M. CHANG, cité par O.R. FENNEMA et W.D. POWRIE, "Studies on Egg Yolk," Ph.D. Thesis, University of Wisconsin, Madison. 1969.

THESE DE DOCTORAT D'UNIVERSITE

présentée

Par Madame CHAPON FAURE Madeleine

ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DE LYOPHILISATION SUR LE COMPORTEMENT RHEOLOGIQUE DU JAUNE D'OEUF

Permis d'imprimer en date
du 13 janvier 1976

Le président d'Université

P. FEUILLEE